

KAJIAN PENENTUAN SEBATIAN ORGANOARSENİK MENGGUNAKAN
PELBAGAI KAEDAH VOLTAMMETRI DENGAN ELEKTROD
TITISAN RAKSA TERGANTUNG

M A R P O N G A H T U N

UNIVERSITI TEKNOLOGI MALAYSIA

KAJIAN PENENTUAN SEBATIAN ORGANOARSENİK MENGGUNAKAN
PELBAGAI KAEDAH VOLTAMMETRI DENGAN ELEKTROD
TITISAN RAKSA TERGANTUNG

M A R P O N G A H T U N

Tesis ini dikemukakan
sebagai memenuhi syarat penganugerahan
ijazah Doktor Falsafah

Fakulti Sains
Universiti Teknologi Malaysia

MEI 2005

DEDIKASI

Buat Emak, Bapak dan Adik-Adik yang disayangi.....

*Khasnya buat Suamiku tercinta dan kedua-dua putriku,
Anisa Ammar dan Hafizhalaila Ammar yang kusayangi.....*

Sahabat-Sahabat yang banyak memberikan dorongan.....

Terima kasih buat semuanya.....

PENGHARGAAN

DENGAN NAMA ALLAH YANG MAHA PENGASIH LAGI MAHA PENYAYANG

Segala puji-pujian hanya kepada ALLAH S.W.T. sahaja, Tuhan sekalian alam yang telah memberi limpahan Rahmat dan KurniaNya sehingga penyelidikan ini berjaya disiapkan. Selawat dan salam juga dihulurkan ke atas junjungan kecintaan kita Nabi Muhammad S.A.W. yang telah membimbing kita ke jalan yang benar. AMIN.

Pada kesempatan ini, penulis ingin merakamkan setinggi-tinggi penghargaan dan terima kasih kepada Prof. Dr. Rahmalan Ahamad dan Prof. Madya Dr. Abdull Rahim Hj. Mohd. Yusoff selaku penyelia projek dan penyelia bersama. Bimbingannya dan perbincangan dengan beliau telah banyak membantu sehingga penyelidikan dan penulisan tesis ini telah dapat disiapkan dengan jayanya.

Penulis juga ingin merakamkan terima kasih kepada Prof. Madya Jafariah Jaffar dan pensyarah-pensyarah Jabatan Kimia, Fakulti Sains, UTM yang telah sudi memberikan pandangan dan teguran membina penulis sepanjang tempoh pengajian ini. Kerjasama yang telah diberikan oleh seluruh pembantu makmal Jabatan Kimia, Fakulti Sains, UTM Skudai juga sangat dihargai.

Penulis juga merakamkan penghargaan kepada pihak Pusat Pengurusan Penyelidikan (RMC UTM) dan Sekolah Pengajian Siswazah (SPS UTM) yang telah memberikan pembiayaan dan tempat selama menjalankan penyelidikan dan penulisan tesis ini, serta kepada pihak Pimpinan Universitas Sumatera Utara (USU) yang telah meluluskan cuti belajar kepada penulis untuk melanjutkan pengajian di UTM Skudai.

Tidak lupa ucapan terima kasih kepada En. Mat Yasin Sirin, Pn. Ramlah Hussin, Nida Aksara, Kak Siti Morin Sinaga, En. Mohamad Hadzri Yaacob, Shamila Azman, Hasuhana Hamid, Yuni, Nasrullah dan Khairil Juhanni atas kerjasama dan bantuan yang diberikan, serta kepada semua pihak yang membantu secara langsung mahupun tidak langsung dalam menjayakan projek penyelidikan dan penulisan tesis ini.

Marpongahtun
Januari 2005

ABSTRAK

Pelbagai kaedah voltammetri termasuk voltammetri berkitar (CV), voltammetri perlucutan katodik denyut pembeza (DPCSV), voltammetri perlucutan anodik denyut pembeza (DPASV) dan voltammetri denyut pembeza (DPV) telah digunakan bagi kajian penentuan enam sebatian organoarsenik iaitu asid fenilarsonik (PAA), asid *para*-arsanilik (*p*-ASA), asid *orto*-arsanilik (*o*-ASA), asid 4-nitrofenilarsonik (4-NPAA, nitarsona), asid 3-nitro-4-hidroksifenilarsonik (3-NHPAA, roksarsona) dan asid *para*-ureidofenilarsonik (*p*-UPAA, karbarsona). Elektrod titisan raksa tergantung (HMDE) telah digunakan sebagai elektrod kerja. Dalam kajian ini larutan akueus HCl 0.1 M dan penimbal Britton-Robinson (BR) 0.04 M pada pH ≤ 3 telah digunakan sebagai larutan elektrolit penyokong. Parameter yang dioptimumkan meliputi kadar imbasan, pH, keupayaan awal, keupayaan pengumpulan, masa pengumpulan dan kesan gangguan. Kaedah DPCSV telah digunakan bagi pengesanan secara tidak langsung *p*-ASA dan *o*-ASA melalui tindak balas pendiazooan dan pengkupel gandingan. Voltammogram berkitar imbasan katodik menunjukkan satu puncak tidak berbalik daripada kumpulan asid arsonik bagi *p*-ASA, *p*-UPAA, *o*-ASA dan PAA, manakala sebatian 4-NPAA, 3-NHPAA menunjukkan dua puncak penurunan tidak berbalik masing-masing daripada kumpulan nitro dan asid arsonik. Pada imbasan anodik semua sebatian organoarsenik tersebut menunjukkan dua puncak pengoksidaan masing-masing bagi kumpulan fenilarsin dan fenilarsenus oksida. Dua puncak pasangan redoks kumpulan fenilarsin dan fenilarsenus oksida telah dapat dikenalpasti melalui kaedah CV dua kitaran. Kaedah DPCSV melalui proses pra-imbasan telah menghasilkan dua puncak tajam masing-masing dari kumpulan fenilarsenus oksida dan fenilarsin bagi PAA, *p*-ASA, *o*-ASA, dan *p*-UPAA. Sementara satu puncak lagi turut kelihatan tetapi rendah dan lebar merupakan penurunan kumpulan asid arsonik. Kaedah DPCSV juga menunjukkan puncak penurunan kumpulan nitro bagi sebatian organoarsenik yang mengandungi kumpulan nitro iaitu 4-NPAA dan 3-NHPAA. Hasil kajian DPV imbasan katodik bagi PAA, *p*-ASA, *o*-ASA, dan *p*-UPAA menunjukkan satu puncak penurunan kumpulan asid arsonik, manakala 4-NPAA menghasilkan dua puncak penurunan daripada kumpulan asid arsonik dan kumpulan nitro. Kaedah DPASV bagi semua sebatian tersebut menghasilkan dua puncak pengoksidaan iaitu daripada kumpulan fenilarsin dan fenilarsenus oksida. Pengesanan kaedah telah dilakukan melalui kajian kebolehulangan penghasilan arus puncak, had pengesanan dan kajian perolehan semula. Had pengesanan untuk semua sebatian organoarsenik adalah antara 1.48 hingga 4.56×10^{-8} M (DPCSV), 1.35 hingga 4.27×10^{-8} M (DPASV) dan 2.3×10^{-8} M (DPV imbasan katodik). RSD diperolehi dalam julat 1.35 % - 4.64 %, manakala peratus perolehan semula dalam julat 80 % - 98.67 %. Sebatian *p*-ASA dan *o*-ASA telah berjaya dibezakan dengan kaedah DPCSV melalui tindak balas pendiazooan dan pengkupel gandingan pada keadaan yang berbeza.

ABSTRACT

Various voltammetric methods including cyclic voltammetry (CV), differential pulse cathodic stripping voltammetry (DPCSV), differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) and differential pulse voltammetry (DPV) were used for the determination of six organoarsenic compounds, namely phenylarsonic acid (PAA), *para*-arsanilic acid (*p*-ASA), *ortho*-arsanilic acid (*o*-ASA), 4-nitrophenylarsonic acid (4-NPAA, nitarsonic), 3-nitro-4-hydroxy phenylarsonic acid (3-NHPAA, roxarsone) and *para*-ureidophenylarsonic acid (*p*-UPAA, carbarsone). Hanging mercury drop electrode (HMDE) was used as the working electrode. Dilute 0.1 M HCl and Britton Robinson (BR) buffer 0.04 M at pH ≤ 3.0 were used as the supporting electrolyte solutions. The experimental parameters optimized are the effects of scan rate, pH, initial potential, accumulation potential, accumulation time and interferences. DPCSV method was used for indirect determination of *p*-ASA and *o*-ASA based on diazotization and coupling reaction. Cyclic voltammogram cathodic scan showed an irreversible peak of arsonic acid group for PAA, *p*-ASA, *o*-ASA and *p*-UPAA. Whereas two irreversible peaks of nitro and acid arsonic groups were observed for 4-NPAA and 3-NHPAA. Anodic scan for all of the compounds showed two oxidation peaks for phenylarsine and phenylarsenous oxide groups respectively. Two couples of redox peaks for phenylarsine and phenylarsenous oxide groups were identified after two-cycles of cyclic voltammogram. By utilizing a pre-scan process, the DPCSV method showed two sharp peaks of phenylarsenous oxide and phenylarsine groups respectively for PAA, *p*-ASA, *o*-ASA, *p*-UPAA. On the other hand, one broad and low reduction peak was observed for acid arsonic group. DPCSV method also showed reduction peak of nitro group for organoarsenic compounds that contain nitro groups namely the 4-NPAA and 3-NHPAA. DPV cathodic scan result for PAA, *p*-ASA, *o*-ASA, *p*-UPAA showed one reduction peak of acid arsonic group, while two reduction peaks of nitro and acid arsonic group for 4-NPAA. The DPASV analysis for all the compounds, showed two oxidation peaks of phenyl arsine and phenylarsenous oxide. The method was validated by using reproducibility, limit of detection and recovery study. The limit of detection for all organoarsenic compounds were found to be in the range of 1.48 to 4.56×10^{-8} M (DPCSV), 1.35 to 4.27×10^{-8} M (DPASV) and 2.3×10^{-8} M (DPV cathodic scan). The RSD were found to be in range of 1.35 % - 4.64 %, while the percentage of recovery studies in the range of 80 % - 98.67 %. DPCSV method was successful to differentiate *p*-ASA and *o*-ASA via diazotization and coupling reaction at various conditions.

SENARAI KANDUNGAN

BAB	PERKARA	HALAMAN
	PENGESAHAN STATUS TESIS	
	PENGESAHAN SEKOLAH PENGAJIAN SISWAZAH	
	T A J U K	i
	PENAKUAN PENYELIAAN	ii
	PENAKUAN KARYA	iii
	DEDIKASI	iv
	PENGHARGAAN	v
	ABSTRAK	vi
	ABSTRACT	vii
	SENARAI KANDUNGAN	viii
	SENARAI JADUAL	xix
	SENARAI RAJAH	xxii
	SENARAI LAMPIRAN	liii
	SENARAI SINGKATAN	liv
 1	 PENDAHULUAN	 1
	1.1 Pengenalan	1
	1.2 Arsenik	3

1.3	Sebatian Organoarsenik	4
1.3.1	Asid <i>para</i> -Arsanilik (<i>p</i> -ASA)	6
1.3.2	Asid 4-Nitrofenilarsonik (4-NPAA)	7
1.3.3	Asid <i>para</i> -Ureidofenilarsonik (<i>p</i> -UPAA)	7
1.3.4	Asid 3-Nitro-4-hidroksifenilarsonik (3-NHPAA)	8
1.3.5	Asid <i>orto</i> -Arsanilik (<i>o</i> -ASA)	8
1.3.6	Asid Fenilarsonik (PAA)	9
1.4	Kaedah Penentuan Sebatian Organoarsenik	9
1.4.1	Kaedah Kromatografi Cecair	10
1.4.2	Kaedah Kromatografi Ion	12
1.4.3	Kaedah Kromatografi Gas	12
1.4.4	Kaedah Spektrofotometri	13
1.4.5	Kaedah Spektrofotometri Serapan Atom	13
1.4.6	Kaedah Spektrofluorometri	14
1.4.7	Kaedah Elektroforesis Kapilari	14
1.4.8	Kaedah Elektrokimia	15
1.5	Kaedah Voltammetri	18
1.5.1	Sistem Tiga Elektrod	20
1.5.2	Elektrod Titisan Raksa Tergantung (HMDE)	22
1.5.3	Voltammetri Berkitar (CV)	23
1.5.4	Voltammetri Denyut Pembeza	26
1.5.5	Voltammetri Perlucutan	28
1.5.5.1	Voltammetri Perlucutan Katodik (CSV)	29
1.5.5.2	Voltammetri Perlucutan Anodik (ASV)	31

1.6	Tindak Balas Pendiazoan Dan Pengkupel Gandingan	32
1.6.1	Kajian Voltammetri Tindak Balas Pendiazoan Dan Pengkupel Gandingan	33
1.7	Tujuan Dan Objektif Kajian	34
1.8	Skop Kajian	34
2	EKSPERIMEN	36
2.1	Peralatan	36
2.2	Bahan Kimia	36
2.3	Penyediaan Larutan	38
2.3.1	Penyediaan Larutan Elektrolit Penyokong Asid Hidroklorik 0.1 M	38
2.3.2	Penyediaan Larutan Penimbal Britton–Robinson (BR) 0.04 M	39
2.3.3	Penyediaan Larutan Sebatian <i>p</i> -ASA 10^{-3} M	39
2.3.4	Penyediaan Larutan Sebatian 4-NPAA 10^{-3} M	39
2.3.5	Penyediaan Larutan Sebatian <i>o</i> -ASA 10^{-3} M	39
2.3.6	Penyediaan Larutan Sebatian <i>p</i> -UPAA 10^{-3} M	40
2.3.7	Penyediaan Larutan Sebatian 3-NHPAA 10^{-3} M	40
2.3.8	Penyediaan Larutan Sebatian PAA 10^{-3} M	40
2.3.9	Penyediaan Larutan Natrium Hidroksida 1 M	40
2.3.10	Penyediaan Larutan Ammonium Nitrat 0.2 M	41
2.3.11	Penyediaan Larutan Natrium Nitrat 0.1 % (w/v)	41
2.3.12	Penyediaan Larutan 1-Naftol 0.5 % (w/v) Dalam Metanol 95 %	41
2.3.13	Penyediaan Larutan 2-Naftol 0.5 % (w/v) Dalam Metanol 95 %	41

2.3.14	Penyediaan Larutan Resorsinol 0.5 % (w/v) Dalam Metanol 95 %	41
2.3.15	Penyediaan Larutan 1-Naftol 0.5 % (w/v) Dalam NaOH 1 M	42
2.3.16	Penyediaan Larutan Asid Hidroklorik 1:1	42
2.3.17	Penyediaan Larutan Kuprum (II) 1×10^{-3} M	42
2.3.18	Penyediaan Larutan Plumbum (II) 1×10^{-3} M	42
2.3.19	Penyediaan Larutan Kadmium (II) 1×10^{-3} M	43
2.3.20	Penyediaan Larutan Arsenik(III) 1×10^{-3} M	43
2.3.21	Penyediaan Larutan Glisina 1×10^{-3} M	43
2.3.22	Penyediaan Larutan Sistina (II) 1×10^{-3} M	43
2.4	Penyediaan Sampel Sebenar	43
2.4.1	Penyediaan Larutan Sampel Hati Ayam	44
2.4.2	Penyediaan Larutan Sampel Hati Ayam Ditambah Sebatian Organoarsenik	44
2.4.3	Penyediaan Larutan Sampel Dedak Makanan Ayam	45
2.4.4	Penyediaan Larutan Sampel Dedak Makanan Ayam Ditambah Sebatian Organoarsenik	45
2.4.5	Penyediaan Larutan Sampel Air Minuman Ayam Ditambah Sebatian Organoarsenik	46
2.5	Cara Kerja Umum Merakam Voltammogram	46
2.5.1	Kajian Menggunakan Teknik Voltammetri Berkitar	46
2.5.1.1	Kesan Kadar Imbasan	47
2.5.2	Kajian Menggunakan Teknik Voltammetri Perlucutan Denyut Pembeza Katodik	47
2.5.2.1	Kesan Keupayaan Pengumpulan	47
2.5.2.2	Kesan pH	48

2.5.2.3	Kesan Keupayaan Awal	48
2.5.2.4	Kesan Masa Pengumpulan	48
2.5.2.5	Kesan Kebolehulangan Penghasilan Arus Puncak	49
2.5.2.6	Kesan Kepekatan Analit Sebatian Organoarsenik	49
2.5.2.7	Had Pengesanan	49
2.5.2.8	Kesan Gangguan	50
2.5.2.9	Penentuan Sebatian Organoarsenik Di Dalam Hati Ayam, Air Minuman Ayam dan Dedak Makanan Ayam	50
2.5.2.10	Penentuan Sebatian Organoarsenik Di Dalam Hati Ayam, Air Minuman Ayam Dan Dedak Makanan Ayam Yang Telah Ditambah Dengan Sebatian Organoarsenik	50
2.5.3	Kajian Menggunakan Teknik Voltammetri Denyut Pembeza	51
2.6	Cara Kerja Tindak Balas Pendiazoan Bagi <i>p</i> -ASA Dan <i>o</i> -ASA	51
2.6.1	Kesan Kepekatan Asid Hidroklorik Bagi Pembentukan Garam Diazonium Bagi Sebatian Asid Arsanilik	52
2.7	Kajian Tindak Balas Pengkupel Gandingan Garam Diazonium Bagi <i>p</i> -ASA Dan <i>o</i> -ASA Dalam Berbagai Media	52
2.7.1	Pengkupel Gandingan Garam Diazonium Dengan Media Berasid	53
2.7.2	Pengkupel Gandingan Garam Diazonium Dengan 1-Naftol Dilarutkan Dalam Metanol 95 %	53
2.7.3	Pengoptimuman Kesan Parameter Pendiazoan Dan Pengkupel Gandingan <i>p</i> -ASA Dengan 1-Naftol Dalam Metanol 95 %	54
2.7.3.1	Kesan Masa Dan Suhu Tindak Balas	54

	Pendiazoon	
	2.7.3.2 Kesan Bahan Pengkupel Gandingan	54
	2.7.3.3 Kesan Masa Tindak Balas Pengkupel Gandingan	55
	2.7.4 Pengkupel Gandingan Garam Diazonium Dengan 1-Naftol Dilarutkan Dalam Natrium Hidroksida	55
	2.7.4.1 Kajian Masa Tindak Balas Pengkupel Gandingan <i>p</i> -ASA	56
	2.7.4.2 Kesan Kepekatan <i>p</i> -ASA Bagi Pembentukan Sebatian Azo	56
3	VOLTAMMETRI BERKITAR SEBATIAN ORGANOARSENİK	57
3.0	Pendahuluan	57
3.1	Voltammetri Berkitar Bagi Asid Fenilarsonik	58
3.1.1	Kesan Kadar Imbasan Terhadap Voltammogram Asid Fenilarsonik	64
3.2	Voltammetri Berkitar Bagi Asid <i>para</i> -Arsanilik Dan Asid <i>orto</i> -Arsanilik	68
3.2.1	Kesan Kadar Imbasan Terhadap Voltammogram Asid <i>para</i> -Arsanilik Dan Asid <i>orto</i> -Arsanilik	76
3.3	Voltammetri Berkitar Bagi Asid 4-Nitrofenilarsonik dan 3-Nitro-4-Hidroksifenilarsonik	84
3.3.1	Kesan Kadar Imbasan Terhadap Voltammogram Asid 4-Nitrofenilarsonik Dan 3-Nitro-4-Hidroksifenilarsonik	95
3.4	Voltammetri Berkitar Bagi Asid <i>para</i> -Ureidofenilarsonik	104
3.4.1	Kesan Kadar Imbasan Terhadap Voltammogram Asid <i>para</i> -Ureidofenilarsonik	108
3.5	Kesimpulan	112

4	VOLTAMMETRI PERLUCUTAN KATODIK DENYUT PEMBEZA SEBATIAN ORGANOARSENİK	114
4.0	Pendahuluan	114
4.1	Voltammetri Perlucutan Katodik Denyut Pembeza Bagi Fenilarsonik	115
4.1.1	Kesan pH	117
4.1.2	Kesan Keupayaan Awal	120
4.1.3	Kesan Masa Pengumpulan	121
4.1.4	Kebolehulangan Penghasilan Arus Puncak	122
4.1.5	Kesan Kepekatan Asid Fenilarsonik	123
4.1.6	Had Pengesanan	124
4.1.7	Kajian Perolehan Semula	125
4.1.8	Kesan Gangguan	127
4.1.9	Penentuan Secara Serentak Sebatian Organoarsenik Menggunakan Teknik Voltammetri Perlucutan Katodik Denyut Pembeza	132
4.2	Voltammetri Perlucutan Katodik Denyut Pembeza Bagi Asid <i>para</i> -Arsanilik dan <i>orto</i> -Arsanilik	133
4.2.1	Kesan Keupayaan Pengumpulan	134
4.2.2	Kesan pH	135
4.2.3	Kesan Masa Pengumpulan	140
4.2.4	Kesan Keupayaan Awal	141
4.2.5	Pengesahan Kaedah	143
4.2.5.1	Kebolehulangan Penghasilan Arus Puncak	143
4.2.5.2	Kesan Kepekatan dan Had Pengesanan	144
4.2.5.3	Kajian Perolehan Semula	148

4.2.6	Kesan Gangguan	153
4.3	Voltammetri Perlucutan Katodik Denyut Pembeza Bagi Asid 4-Nitrofenilarsonik dan 3-Nitro-4-Hidroksifenilarsonik	157
4.3.1	Kesan Keupayaan Pengumpulan	158
4.3.2	Kesan pH	161
4.3.3	Kesan Keupayaan Awal	166
4.3.4	Kesan Masa Pengumpulan	167
4.3.5	Pengesahan Kaedah	168
4.3.5.1	Kebolehulangan Penghasilan Arus Puncak	168
4.3.5.2	Kesan Kepekatan dan Had Pengesanan	170
4.3.5.3	Kajian Perolehan Semula	174
4.3.6	Kesan Gangguan	178
4.3.7	Voltammetri Denyut Pembeza Bagi Asid 4-Nitrofenilarsonik	186
4.3.7.1	Kesan pH	188
4.3.7.2	Kesan Keupayaan Awal	191
4.3.7.3	Kesan Masa Pengumpulan	192
4.3.7.4	Kebolehulangan Penghasilan Arus Puncak	193
4.3.7.5	Kesan Kepekatan	193
4.3.7.6	Had Pengesanan	195
4.3.7.7	Kajian Perolehan Semula	196
4.3.8	Kesan gangguan	199
4.4	Voltammetri Perlucutan Katodik Denyut Pembeza Bagi Asid <i>para</i> -Ureidofenilarsonik	201
4.4.1	Kesan pH	202

4.4.2	Kesan Keupayaan Awal	205
4.4.3	Kesan Masa Pengumpulan	207
4.4.4	Pengesahan Kaedah	208
4.4.4.1	Kebolehulangan Penghasilan Arus Puncak	208
4.4.4.2	Kesan Kepekatan dan Had Pengesanan	208
4.4.4.3	Kajian Perolehan Semula	211
4.4.5	Kesan Gangguan	214
4.5	Kesimpulan	216
5	VOLTAMMETRI PERLUCUTAN ANODIK DENYUT PEMBEZA SEBATIAN ORGANOARSENİK	219
5.0	Pendahuluan	219
5.1	Voltammetri Perlucutan Anodik Denyut Pembeza Bagi Asid Fenilarsonik	219
5.1.1	Kesan pH	221
5.1.2	Kesan Pengoptimuman Parameter Bagi Kaedah DPASV	223
5.1.2.1	Kesan Masa Pengumpulan	224
5.1.2.2	Kesan Keupayaan Awal	225
5.1.2.3	Kesan Keupayaan Pengumpulan	226
5.1.3	Parameter Optimum Bagi Kaedah DPASV	228
5.1.4	Keluk Tentukuran Bagi Asid Fenilarsonik	229
5.1.5	Kebolehulangan Penghasilan Arus Puncak Asid Fenilarsonik	231
5.1.6	Kajian Perolehan Semula	232
5.1.7	Kesan Gangguan	234

5.1.8	Penggunaan Parameter Analisis Optimum Bagi Penentuan <i>p</i> -ASA, <i>o</i> -ASA, 4-NPAA, 3-NHPAA dan <i>p</i> -UPAA	236
5.2	Kesimpulan	240
6	VOLTAMMETRI PERLUCUTAN KATODIK DENYUT PEMBEZA BAGI ASID ARSANILIK MELALUI TINDAK BALAS PENDIAZOAN DAN PENGKUPEL GANDINGAN	242
6.0	Pendahuluan	243
6.1	Kesan Kepekatan HCl Bagi Pendiazoon	242
6.1.1	Kajian Pendiazoon <i>p</i> -ASA Dan <i>o</i> -ASA Menggunakan HCl 0.1 M	243
6.1.2	Kajian Pendiazoon <i>p</i> -ASA Dan <i>o</i> -ASA Menggunakan HCl 6.0 M	245
6.2	Kajian Tindak Balas Pengkupel Gandingan <i>Bagi p</i> -ASA dan <i>o</i> -ASA Dalam Berbagai Media Tindak Balas	247
6.2.1	Kajian Tindak Balas Pengkupel Gandingan Dalam Media HCl 0.1 M	247
6.2.2	Kajian Tindak Balas Pengkupel Gandingan Dalam Media Beralkali Dengan 1-Naftol Dilarutkan Dalam Metanol 95 %	248
6.2.2.1	Kesan Masa Dan Suhu Tindak Balas Pendiazoon	252
6.2.2.2	Kesan Bahan Pengkupel Gandingan	253
6.2.2.3	Kesan Masa Tindak Balas Pengkupel Gandingan	254
6.2.2.4	Kesan Masa Pengumpulan	256
6.2.2.5	Kesan Keupayaan Awal	257
6.2.2.6	Kesan Keupayaan Pengumpulan	258
6.2.2.7	Kesan Kepekatan	260

6.2.2.8	Kesan Gangguan	261
6.2.3	Kajian Tindak Balas Pengkupel Gandingan Dalam Larutan NH_4NO_3 Dengan 1-Naftol Dilarutkan Dalam NaOH	263
6.2.3.1	Kesan Masa Tindak Balas Pengkupel Gandingan	265
6.2.3.2	Kesan Kepekatan <i>p</i> -ASA Bagi Tindak Balas Pengkupel Gandingan	266
6.3	Kesimpulan	267
VII	KESIMPULAN DAN CADANGAN	269
7.1	Kesimpulan	269
7.2	Cadangan	273
	SENARAI RUJUKAN	274
	LAMPIRAN A	285
	LAMPIRAN B	287
	LAMPIRAN C	291
	SENARAI PEMBENTANGAN	292

SENARAI JADUAL

NO. JADUAL	T A J U K	HALAMAN
1.1	Voltammetri berkitar bagi penentuan kebolehbalian tindak balas elektrokimia dipermukaan elektrod (Bond, 1980; Wang 1994).	25
3.1	Kesan bilangan kitaran terhadap arus puncak (nA) daripada voltammogram berkitar imbasan katodik asid fenilarsonik.	61
3.2	Kesan bilangan kitaran terhadap arus puncak (nA) daripada voltammogram berkitar imbasan katodik asid <i>para</i> -arsanilik.	74
3.3	Kesan bilangan kitaran terhadap arus puncak (nA) daripada voltammogram berkitar imbasan katodik asid <i>orto</i> -arsanilik.	74
3.4	Kesan bilangan kitaran terhadap arus puncak (nA) daripada voltammogram berkitar imbasan katodik asid 4-nitrofenilarsonik.	93
3.5	Kesan bilangan kitaran terhadap arus puncak (nA) daripada voltammogram berkitar imbasan katodik asid 3-nitro-4-hidroksifenilarsonik.	93
3.6	Ringkasan nilai kecerunan setiap arus puncak daripada voltammogram berkitar imbasan katodik 4-NPAA dan 3-NHPAA yang dikira pada Rajah 3.53 dan Rajah 3.54.	100
3.7	Ringkasan nilai kecerunan setiap arus puncak daripada voltammogram berkitar imbasan anodik 4-NPAA dan 3-NHPAA yang dikira pada Rajah 3.59 dan Rajah 3.60.	104
3.8	Kesan bilangan kitaran terhadap arus puncak (nA) daripada voltammogram berkitar imbasan katodik	107

asid *para*-ureidofenilarsonik.

4.1	Ringkasan keputusan perolehan semula bagi larutan piawai asid fenilarsonik.	127
4.2	Nilai peratus Sisihan Piawai Relatif (% RSD) bagi puncak penurunan sebatian asid <i>para</i> -arsanilik dan asid <i>orto</i> -arsanilik.	143
4.3	Ringkasan keputusan perolehan semula <i>p</i> -ASA di dalam sampel sebenar (dedak makanan ayam, air minuman ayam dan hati ayam) yang telah ditambah dengan <i>p</i> -ASA.	151
4.4	Ringkasan keputusan perolehan semula bagi larutan piawai <i>o</i> -ASA.	152
4.5	Nilai peratus Sisihan Piawai Relatif (% RSD) bagi puncak penurunan sebatian asid 4-nitrofenilarsonik dan asid 3-nitro-4-hidroksifenilarsonik.	169
4.6	Ringkasan keputusan perolehan semula 4-NPAA di dalam sampel sebenar (dedak makanan ayam, air minuman ayam dan hati ayam) yang telah ditambah dengan 4-NPAA.	177
4.7	Ringkasan keputusan perolehan semula 3-NHPAA di dalam sampel sebenar (dedak makanan ayam, air minuman ayam dan hati ayam) yang telah ditambah dengan 3-NHPAA.	177
4.8	Ringkasan keputusan perolehan semula puncak penurunan nitro bagi 4-NPAA di dalam sampel sebenar (dedak makanan ayam, air minuman ayam dan hati ayam) yang telah ditambah dengan 4-NPAA.	198
4.9	Ringkasan keputusan perolehan semula <i>p</i> -UPAA di dalam sampel sebenar (dedak makanan ayam, air minuman ayam dan hati ayam) yang telah ditambah dengan <i>p</i> -UPAA.	213
5.1	Ringkasan keputusan perolehan semula bagi larutan piawai asid fenilarsonik.	234
5.2	Parameter Analisis Kelok Tentukuran <i>p</i> -ASA, <i>o</i> -ASA, 4-NPAA, 3-NHPAA dan <i>p</i> -UPAA.	240
6.1	Kedudukan keupayaan (mV) dan arus puncak (nA) bagi puncak penurunan sebatian azo hasil tindak	254

balas *p*-ASA dengan berbagai bahan pengkupel gandingan.

SENARAI RAJAH

NO. RAJAH	T A J U K	HALAMAN
1.1	Formula sebatian (a) asid 3-nitro-4-hidroksifenil arsonik (3-NHPAA, roksarsona), (b) asid <i>p</i> -arsanilik (<i>p</i> -ASA), (c) asid 4-nitro-fenilarsonik (4-NPAA, nitarsona) (d) asid <i>p</i> -ureidofenilarsonik (<i>p</i> -UPAA, karbarsona), (e) asid fenilarsonik dan (f) asid <i>o</i> -arsanilik (<i>o</i> -ASA).	5
1.2	Mekanisma tindak balas penurunan bagi kumpulan asid arsonik (Watson dan Svehla, 1975a).	16
1.3	Pandangan melintang dari elektrod raksa komersil (EG&G Priceton Applied Research, (1984).	23
1.4	Isyarat pengujian keupayaan terhadap masa.	24
1.5	Voltammogram berkitar bagi proses berbalik.	25
1.6	Skema arus Faraday dan arus pengecasan melawan masa denyut.	27
1.7	Isyarat pengujian bagi voltammetri denyut pembeza.	27
1.8	Urutan langkah dalam voltammetri perlucutan denyut pembeza.	28
2.1	Sistem voltammeter Eco-Tribo Polarograph dengan perisian komputer Polar Pro Version 1 (Polarosensors, Prague Czech Republik).	37
2.2	Susunan sistem tiga elektrod dalam sel voltammetri.	37
3.1	Voltammogram berkitar imbasan katodik daripada (a) larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dan (b) asid fenilarsonik 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M. Pada $E_i = 0$ mV terhadap Ag/AgCl (3.0 M KCl) dan $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	59

3.2	Voltammogram berkisar imbasan anodik daripada (a) larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dan (b) asid fenilarsonik 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M. Pada $E_i = -1200$ mV terhadap Ag/AgCl (3.0 M KCl) dan $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	60
3.3	Voltammogram berkisar imbasan katodik dengan tiga kali kitaran bagi asid fenilarsonik 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 0$ mV terhadap Ag/AgCl (3.0 M KCl) dan $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	61
3.4	Voltammogram berkisar imbasan katodik dengan tiga kali kitaran bagi asid fenilarsonik 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 0$ mV dan $E_f = -600$ mV terhadap Ag/AgCl (3.0 M KCl) dan $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	62
3.5	Mekanisma tindak balas penguraian kumpulan arsenobenzena (IV).	63
3.6	Mekanisma tindak balas penurunan dan pengoksidaan fenilarsinoksida (II) kepada fenilarsin (III).	64
3.7	Mekanisma tindak balas penurunan dan pengoksidaan fenilarsenus oksida(V) kepada fenilarsin monohidroksida (IV).	64
3.8	Voltammogram berkisar imbasan katodik asid fenilarsonik 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 0$ mV dan pelbagai v (mVs^{-1}): (i) 20, (ii) 40, (iii) 50, (iv) 100, (v) 150, (vi) 200 dan (vii) 250.	65
3.9	Hubungan arus puncak (I_p , nA) melawan kadar imbasan (v , mVs^{-1}) bagi puncak penurunan (B) dan puncak pengoksidaan (C dan D) daripada voltammogram berkisar imbasan katodik asid fenilarsonik 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 0$ mV.	65
3.10	Hubungan $\log I_p$ (nA) melawan $\log v$ (mVs^{-1}) bagi puncak penurunan (B) dan puncak pengoksidaan (C dan D) daripada voltammogram berkisar imbasan katodik asid fenilarsonik 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 0$ mV.	66
3.11	Voltammogram berkisar imbasan anodik asid fenilarsonik 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = -1200$ mV dan pelbagai	67

	v (mVs^{-1}): (i) 20, (ii) 40, (iii) 50, (iv) 100, (v) 150, (vi) 200 dan (vii) 250.	
3.12	Hubungan arus puncak (I_p , nA) melawan kadar imbasan (v , mVs^{-1}) bagi puncak penurunan (G, E dan B) dan puncak pengoksidaan (C dan D) daripada voltammogram berkitar imbasan anodik asid fenilarsonik 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = -1200$ mV.	67
3.13	Hubungan $\log I_p$ (nA) melawan $\log v$ (mVs^{-1}) bagi puncak penurunan (G, E dan B) dan puncak pengoksidaan (C dan D) daripada voltammogram berkitar imbasan anodik asid fenilarsonik 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = -1200$ mV.	68
3.14	Voltammogram berkitar imbasan katodik daripada (a) larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dan (b) <i>p</i> -ASA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M. Pada $E_i = 0$ mV terhadap Ag/AgCl (3.0 M KCl) dan $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	69
3.15	Voltammogram berkitar imbasan katodik daripada (a) larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dan (b) <i>o</i> -ASA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M. Pada $E_i = 0$ mV terhadap Ag/AgCl (3.0 M KCl) dan $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	70
3.16	Voltammogram berkitar imbasan anodik daripada (a) larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dan (b) <i>p</i> -ASA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M. Pada $E_i = 0$ mV terhadap Ag/AgCl (3.0 M KCl) dan $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	71
3.17	Voltammogram berkitar imbasan anodik <i>o</i> -ASA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 0$ mV dan $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	72
3.18	Voltammogram berkitar imbasan katodik dengan tiga kali kitaran bagi <i>p</i> -ASA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 0$ mV terhadap Ag/AgCl (3.0 M KCl) dan $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	73
3.19	Voltammogram berkitar imbasan katodik dengan tiga kali kitaran bagi <i>o</i> -ASA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 0$ mV dan $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	73
3.20	Voltammogram berkitar imbasan katodik dengan tiga	75

- kali kitaran bagi *p*-ASA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 0$ mV, $E_f = -600$ mV terhadap Ag/AgCl (3.0 M KCl) dan $v = 50$ mVs⁻¹.
- 3.21** Voltammogram berkitar imbasan katodik dengan tiga kali kitaran bagi *o*-ASA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 0$ mV, $E_f = -600$ mV terhadap Ag/AgCl (3.0 M KCl) dan $v = 50$ mVs⁻¹. 75
- 3.22** Voltammogram berkitar imbasan katodik *p*-ASA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 0$ mV dan pelbagai v (mVs⁻¹): (i) 20, (ii) 40, (iii) 50, (iv) 100, (v) 150, (vi) 200 dan (vii) 250. 77
- 3.23** Voltammogram berkitar imbasan katodik *o*-ASA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 0$ mV dan pelbagai v (mVs⁻¹): (i) 20, (ii) 40, (iii) 50, (iv) 100, (v) 150, (vi) 200 dan (vii) 250. 78
- 3.24** Hubungan arus puncak (nA) melawan kadar imbasan (mVs⁻¹) puncak penurunan (B) dan pengoksidaan (C dan D) pada voltammogram berkitar imbasan katodik *p*-ASA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 0$ mV. 78
- 3.25** Hubungan arus puncak (nA) melawan kadar imbasan (mVs⁻¹) puncak penurunan (B) dan pengoksidaan (C dan D) pada voltammogram berkitar imbasan katodik *o*-ASA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 0$ mV. 79
- 3.26** Hubungan logaritma arus puncak ($\log I_p$) melawan logaritma kadar imbasan ($\log v$) puncak penurunan (B) dan pengoksidaan (C dan D) pada voltammogram berkitar imbasan katodik *p*-ASA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 0$ mV. 79
- 3.27** Hubungan logaritma arus puncak ($\log I_p$) melawan logaritma kadar imbasan ($\log v$) puncak penurunan (B) dan pengoksidaan (C dan D) pada voltammogram berkitar imbasan katodik *o*-ASA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 0$ mV. 80
- 3.28** Voltammogram berkitar imbasan anodik *p*-ASA 3×10^{-5} 80

	M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = -1200$ mV dan pelbagai v (mVs^{-1}): (i) 20, (ii) 40, (iii) 50, (iv) 100, (v) 150, (vi) 200 dan (vii) 250.	
3.29	Voltammogram berkitar imbasan anodik <i>o</i> -ASA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = -1200$ mV dan pelbagai v (mVs^{-1}): (i) 20, (ii) 40, (iii) 50, (iv) 100, (v) 150, (vi) 200 dan (vii) 250.	81
3.30	Hubungan arus puncak (nA) melawan kadar imbasan (mVs^{-1}) puncak penurunan (B, G dan E) dan pengoksidaan (C dan D) pada voltammogram berkitar imbasan anodik <i>p</i> -ASA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = -1200$ mV.	81
3.31	Hubungan arus puncak (nA) melawan kadar imbasan (mVs^{-1}) puncak penurunan (B, G dan E) dan pengoksidaan (C dan D) pada voltammogram berkitar imbasan anodik <i>o</i> -ASA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = -1200$ mV.	82
3.32	Hubungan logaritma arus puncak ($\log I_p$) melawan logaritma kadar imbasan ($\log v$) puncak penurunan (B, G dan E) dan pengoksidaan (C dan D) pada voltammogram berkitar imbasan anodik <i>p</i> -ASA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = -1200$ mV.	83
3.33	Hubungan logaritma arus puncak ($\log I_p$) melawan logaritma kadar imbasan ($\log v$) puncak penurunan (B, G dan E) dan pengoksidaan (C dan D) pada voltammogram berkitar imbasan anodik <i>o</i> -ASA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = -1200$ mV.	83
3.34	Voltammogram berkitar imbasan katodik daripada (a) larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dan (b) 4-NPAA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M. Pada $E_i = 100$ mV terhadap Ag/AgCl (3.0 M KCl) dan $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	85
3.35	Voltammogram berkitar imbasan katodik daripada (a) larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dan (b) 3-NHPAA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M. Pada $E_i = 0$ mV terhadap Ag/AgCl (3.0 M KCl) dan $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	86
3.36	Mekanisma tindak balas penurunan nitro daripada	87

4-NPAA.

3.37	Mekanisma tindak balas penurunan nitro daripada 3-NHPAA.	87
3.38	Voltammogram berkitar imbasan katodik 4-NPAA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ dan pelbagai julat keupayaan awal (E_i) hingga keupayaan akhir (E_f): (i) -300 hingga -1200; (ii) 100 hingga -300; (iii) 100 hingga -500 dan (iv) 100 hingga -1200 mV.	88
3.39	Voltammogram berkitar imbasan katodik 3-NHPAA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ dan pelbagai julat keupayaan awal (E_i) hingga keupayaan akhir (E_f): (i) -300 hingga -1200; (ii) 100 hingga -300; (iii) 100 hingga -500 dan (iv) 100 hingga -1200 mV.	89
3.40	Voltammogram berkitar imbasan katodik 4-NPAA 3×10^{-5} M dalam larutan penimbal BR pH 3.0 pada $E_i = 100 \text{ mV}$ dan $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	90
3.41	Voltammogram berkitar imbasan katodik 3-NHPAA 3×10^{-5} M dalam larutan penimbal BR pH 3.0 pada $E_i = 100 \text{ mV}$ dan $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	90
3.42	Voltammogram berkitar imbasan anodik daripada (a) larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dan (b) 4-NPAA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M. Pada $E_i = -1200 \text{ mV}$ terhadap Ag/AgCl (3.0 M KCl) dan $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	91
3.43	Voltammogram berkitar imbasan anodik daripada (a) larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dan (b) 3-NHPAA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M. Pada $E_i = -1200 \text{ mV}$ terhadap Ag/AgCl (3.0 M KCl) dan $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	91
3.44	Voltammogram berkitar imbasan katodik dengan tiga kali kitaran bagi 4-NPAA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = -1200 \text{ mV}$ dan $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	92
3.45	Voltammogram berkitar imbasan katodik dengan tiga kali kitaran bagi 3-NHPAA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = -1200 \text{ mV}$ dan $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	93

3.46	Voltammogram berkitar imbasan katodik dengan tiga kali kitaran bagi 4-NPAA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV, $E_f = -600$ mV dan $v = 50$ mVs ⁻¹ .	94
3.47	Voltammogram berkitar imbasan katodik dengan tiga kali kitaran bagi 3-NHPAA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV, $E_f = -600$ mV dan $v = 50$ mVs ⁻¹ .	95
3.48	Voltammogram berkitar imbasan katodik 4-NPAA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV dan berbagai v (mV s ⁻¹): (i) 20, (ii) 40, (iii) 50, (iv) 100, (v) 150, (vi) 200 dan (vii) 250.	96
3.49	Hubungan arus puncak (nA) melawan kadar imbasan (mV s ⁻¹) bagi puncak penurunan (A dan B) dan pengoksidaan (C dan D) pada voltammogram berkitar imbasan katodik 4-NPAA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV.	97
3.50	Voltammogram berkitar imbasan katodik 3-NHPAA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV dan pelbagai v (mV s ⁻¹): (i) 20, (ii) 40, (iii) 50, (iv) 100, (v) 150, (vi) 200 dan (vii) 250.	97
3.51	Hubungan arus puncak (nA) melawan kadar imbasan (mV s ⁻¹) bagi puncak penurunan (A dan B) dan pengoksidaan (C dan D) pada voltammogram berkitar imbasan katodik 3-NHPAA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV.	98
3.52	Hubungan log I_p (nA) melawan log v (mV s ⁻¹) bagi puncak penurunan (A dan B) dan pengoksidaan (C dan D) pada voltammogram berkitar imbasan katodik 4-NPAA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV.	99
3.53	Hubungan log I_p (nA) melawan log v (mV s ⁻¹) bagi puncak penurunan (A dan B) dan pengoksidaan (C dan D) pada voltammogram berkitar imbasan katodik 3-NHPAA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV.	99
3.54	Voltammogram berkitar imbasan anodik 4-NPAA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV dan pelbagai v (mV s ⁻¹): (i) 20, (ii) 40, (iii) 50, (iv) 100, (v) 150, (vi) 200 dan (vii) 250.	101

3.55	Hubungan arus puncak (nA) melawan kadar imbasan (mV s^{-1}) bagi puncak penurunan (A, G, E dan B) dan pengoksidaan (C dan D) pada voltammogram berkitar imbasan anodik 4-NPAA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV.	101
3.56	Voltammogram berkitar imbasan anodik 3-NHPAA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV dan pelbagai v (mV s^{-1}): (i) 20, (ii) 40, (iii) 50, (iv) 100, (v) 150, (vi) 200 dan (vii) 250.	102
3.57	Hubungan arus puncak (nA) melawan kadar imbasan (mV s^{-1}) bagi puncak penurunan (A, G, E dan B) dan pengoksidaan (C dan D) pada voltammogram berkitar imbasan anodik 3-NHPAA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV.	102
3.58	Hubungan $\log I_p$ (nA) melawan $\log v$ (mV s^{-1}) bagi puncak penurunan (A, G, E dan B) dan pengoksidaan (C dan D) pada voltammogram berkitar imbasan anodik 4-NPAA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV.	103
3.59	Hubungan $\log I_p$ (nA) melawan $\log v$ (mV s^{-1}) bagi puncak penurunan (A, G, E dan B) dan pengoksidaan (C dan D) pada voltammogram berkitar imbasan anodik 3-NHPAA 3×10^{-5} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV.	103
3.60	Voltammogram berkitar imbasan katodik daripada (a) larutan penimbal BR 0.04 M dan (b) <i>p</i> -UPAA 3×10^{-5} M dalam larutan penimbal BR 0.04 M (pH 2.3). Pada $E_i = 0$ mV terhadap Ag/AgCl (3.0 M KCl) dan $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$.	105
3.61	Voltammogram berkitar imbasan anodik daripada (a) larutan penimbal BR 0.04 M dan (b) <i>p</i> -UPAA 3×10^{-5} M dalam larutan penimbal BR 0.04 M (pH 2.3). Pada $E_i = -1200$ mV terhadap Ag/AgCl (3.0 M KCl) dan $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	106
3.62	Voltammogram berkitar imbasan katodik dengan tiga kali kitaran bagi <i>p</i> -UPAA 3×10^{-5} M dalam larutan penimbal BR 0.04 M (pH = 2.3) pada $E_i = 100$ mV dan $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.	107
3.63	Voltammogram berkitar imbasan katodik dengan tiga kali kitaran bagi: <i>p</i> -UPAA 3×10^{-5} M dalam larutan penimbal BR 0.04M (pH 2.3) pada $E_i = 100$ mV, $E_f =$	108

-600 mV dan $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

- | | | |
|-------------|--|-----|
| 3.64 | Voltammogram berkitar imbasan katodik asid <i>p</i> -UPAA $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ dalam larutan penimbal BR 0.04 M pada $E_i = 0 \text{ mV}$ dan pelbagai $v \text{ (mVs}^{-1}\text{)}$: (i) 20, (ii) 40, (iii) 50, (iv) 100, (v) 150, (vi) 200 dan (vii) 250. | 109 |
| 3.65 | Hubungan arus puncak (nA) melawan kadar imbasan (mVs^{-1}) bagi puncak penurunan (B) dan puncak pengoksidaan (C dan D) pada voltammogram berkitar imbasan katodik asid <i>p</i> -UPAA $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ dalam larutan penimbal BR 0.04 M dengan $E_i = 0 \text{ mV}$. | 110 |
| 3.66 | Hubungan log arus puncak (nA) melawan log kadar imbasan (mVs^{-1}) bagi puncak penurunan (B) dan pengoksidaan (C dan D) pada voltammogram berkitar imbasan katodik asid <i>p</i> -UPAA $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ dalam larutan penimbal BR 0.04 M dengan $E_i = 0 \text{ mV}$. | 110 |
| 3.67 | Voltammogram berkitar imbasan anodik asid <i>p</i> -UPAA $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ dalam larutan penimbal BR 0.04 M pada $E_i = -1100 \text{ mV}$ dan pelbagai $v \text{ (mVs}^{-1}\text{)}$: (i) 20, (ii) 40, (iii) 50, (iv) 100, (v) 150, (vi) 200 dan (vii) 250. | 111 |
| 3.68 | Hubungan arus puncak (nA) melawan kadar imbasan (mVs^{-1}) bagi puncak pengoksidaan (C dan D) serta puncak penurunan (G, E dan B) pada voltammogram berkitar imbasan anodik asid <i>p</i> -UPAA $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ dalam larutan penimbal BR 0.04 M pada $E_i = -1100 \text{ mV}$. | 111 |
| 3.69 | Hubungan log I_p (nA) melawan log $v \text{ (mVs}^{-1}\text{)}$ bagi puncak pengoksidaan (C dan D) serta puncak penurunan (G, E dan B) pada voltammogram berkitar imbasan anodik asid <i>p</i> -UPAA $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ dalam larutan penimbal BR 0.04 M pada $E_i = -1100 \text{ mV}$. | 112 |
| 4.1 | Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan PAA $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100 \text{ mV}$, $t_{acc} = 10 \text{ s}$, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ dan pelbagai nilai keupayaan pengumpulan. (a) HCl 0.1 M dan pelbagai $E_{acc} \text{ (mV)}$: (b) -0, (c) -100, (d) -200, (e) -300, (f) -400, (g) -500, (h) -600, (i) -700, (j) -800. (k) -900, (l) -1000 dan (m) -1100. | 116 |
| 4.2 | Hubungan arus puncak (nA) terhadap keupayaan pengumpulan (mV) bagi puncak penurunan (G dan E) pada voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza PAA $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ dalam larutan penyokong HCl | 117 |

0.1 M dengan $E_i = 100 \text{ mV}$, $t_{\text{acc}} = 10 \text{ s}$, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$.

- | | | |
|-------------|---|-----|
| 4.3 | Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan PAA $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_{\text{acc}} = -1000 \text{ mV}$, $t_{\text{acc}} = 10 \text{ s}$ dan pelbagai nilai pH. (a) HCl 0.1 M, pelbagai pH: (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4 dan (f) 5. | 118 |
| 4.4 | Hubungan arus puncak (nA) melawan nilai pH bagi puncak penurunan (G dan E) pada voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza PAA $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ dalam larutan penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100 \text{ mV}$, $E_{\text{acc}} = -1000 \text{ mV}$, $t_{\text{acc}} = 10 \text{ s}$ dan $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. | 119 |
| 4.5 | Hubungan kedudukan keupayaan (mV) melawan nilai pH bagi puncak penurunan (G dan E) pada voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza PAA $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ dalam larutan penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100 \text{ mV}$, $E_{\text{acc}} = -1000 \text{ mV}$, $t_{\text{acc}} = 10 \text{ s}$ dan $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. | 119 |
| 4.6 | Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan PAA $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_{\text{acc}} = -1000 \text{ mV}$, $t_{\text{acc}} = 10 \text{ s}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ dan pelbagai keupayaan awal. Pelbagai E_i (mV) terhadap Ag/AgCl (3.0 M KCl): (a) = 100, (b) = 50, (c) = 0, (d) = -50 dan (e) = -100. | 120 |
| 4.7 | Hubungan arus puncak (nA) melawan keupayaan awal (mV) bagi puncak penurunan (G dan E) pada voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza PAA $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ dalam larutan penyokong HCl 0.1 M dengan $E_{\text{acc}} = -1000 \text{ mV}$, $t_{\text{acc}} = 10 \text{ s}$ dan $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. | 121 |
| 4.8 | Hubungan arus puncak (nA) melawan kesan masa pengumpulan (s) bagi puncak penurunan (G dan E) pada voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza PAA $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ dalam larutan penyokong HCl 0.1 M dengan $E_{\text{acc}} = -1000 \text{ mV}$, $t_{\text{acc}} = 10 \text{ s}$ dan $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. | 122 |
| 4.9 | Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan pelbagai kepekatan PAA dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100 \text{ mV}$ dan $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Kepekatan PAA (M): (a) 0, (b) 1×10^{-6} , (c) 3×10^{-6} , (d) 5×10^{-6} , (e) 7×10^{-6} dan (f) 10×10^{-6} . | 123 |
| 4.10 | Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan PAA | 124 |

- (M) bagi puncak penurunan (G dan E) pada voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza PAA dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV dan $v = 20$ mV s⁻¹ (Rajah 4.9).
- 4.11** Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan PAA (M) bagi puncak penurunan (G dan E) untuk penentuan had pengesanan berdasarkan puncak G dan E pada voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza PAA dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV dan $v = 20$ mV s⁻¹. 125
- 4.12** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan pelbagai kepekatan PAA dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada E_i 100 mV, $E_{acc} = -1000$ mV, $t_{acc} = 20$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹. (a) HCl 0.1 M, pelbagai kepekatan PAA (M): (b) 15.0×10^{-8} dan (c) 25.0×10^{-8} . 126
- 4.13** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza dengan kesan gangguan kuprum(II) kepada puncak penurunan PAA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_{acc} = -1000$ mV dan $t_{acc} = 20$ s. (a) HCl 0.1 M, (b) PAA, kesan kuprum(II) (M): (c) 1×10^{-6} , (d) 3×10^{-6} , (e) 5×10^{-6} , (f) 7×10^{-6} dan (g) 9×10^{-6} . 128
- 4.14** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza dengan kesan gangguan plumbum(II) kepada puncak penurunan PAA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_{acc} = -1000$ mV dan $t_{acc} = 20$ s. (a) HCl 0.1 M, (b) PAA, kesan plumbum(II) (M): (c) 1×10^{-6} , (d) 3×10^{-6} , (e) 5×10^{-6} , dan (f) 7×10^{-6} . 129
- 4.15** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza dengan kesan gangguan arsenik(III) kepada puncak penurunan PAA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_{acc} = -1000$ mV dan $t_{acc} = 20$ s. (a) HCl 0.1 M, (b) PAA, kesan arsenik(III) (M): (c) 1×10^{-6} , (d) 3×10^{-6} , (e) 5×10^{-6} , (f) dan 7×10^{-6} . 130
- 4.16** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza dengan kesan gangguan sistina kepada puncak penurunan PAA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_{acc} = -1000$ mV dan $t_{acc} = 20$ s. (a) HCl 0.1 M, (b) PAA, kesan sistina (M): (c) 1×10^{-6} , (d) 3×10^{-6} , (e) 5×10^{-6} , (f) dan 7×10^{-6} . 130
- 4.17** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza 131

- dengan kesan gangguan glisina kepada puncak penurunan PAA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_{acc} = -1000$ mV dan $t_{acc} = 20$ s. (a) HCl 0.1 M, (b) PAA, kesan glisina (M): (c) 1×10^{-6} , (d) 3×10^{-6} , (e) 5×10^{-6} , (f) dan 7×10^{-6}
- 4.18** Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan pelbagai sebatian arsenik(III), sistina dan glisina kepada puncak penurunan (G dan E) PAA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_{acc} = -1000$ mV dan $t_{acc} = 20$ s. 131
- 4.19** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi PAA, *p*-ASA dan *o*-ASA dalam penentuan secara serentak. Pada $E_{acc} = -1000$ mV dan $t_{acc} = 20$ s. (a) Larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M, (b) PAA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M, (c) PAA + *p*-ASA dan (d) PAA + *p*-ASA + *o*-ASA. 133
- 4.20** Hubungan arus puncak (nA) melawan keupayaan pengumpulan (mV) bagi puncak penurunan (G dan E) *p*-ASA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹. 135
- 4.21** Hubungan arus puncak (nA) melawan keupayaan pengumpulan (mV) bagi puncak penurunan (G dan E) *o*-ASA 5×10^{-6} M dalam larutan penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹. 135
- 4.22** Voltammogram katodik denyut pembeza *p*-ASA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 10$ s, $v = 20$ mV s⁻¹ dan pelbagai nilai pH. (a) HCl 0.01 M, pelbagai nilai pH (b) 1.0, (c) 2.0, (d) 3.0 (e) 4.0 dan (f) 5.0. 136
- 4.23** Voltammogram katodik denyut pembeza *o*-ASA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 10$ s, $v = 20$ mV s⁻¹ dan pelbagai nilai pH. (a) HCl 0.01 M, pelbagai nilai pH (b) 1.0, (c) 2.0, (d) 3.0 (e) 4.0 dan (f) 5.0. 137
- 4.24** Hubungan arus puncak (nA) melawan nilai pH bagi puncak penurunan (G dan E) pada voltammogram katodik denyut pembeza *p*-ASA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹ (Rajah 4.22). 138
- 4.25** Hubungan arus puncak (nA) melawan nilai pH bagi 138

puncak penurunan (G dan E) pada voltammogram katodik denyut pembeza *o*-ASA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹ (Rajah 4.23).

- | | | |
|-------------|--|-----|
| 4.26 | Hubungan kedudukan keupayaan puncak (mV) melawan nilai pH bagi puncak penurunan (G dan E) pada voltammogram katodik denyut pembeza <i>p</i> -ASA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -1000$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ (Rajah 4.22). | 139 |
| 4.27 | Hubungan kedudukan keupayaan puncak (mV) melawan nilai pH bagi puncak penurunan (G dan E) pada voltammogram katodik denyut pembeza <i>o</i> -ASA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -1000$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ (Rajah 4.23). | 139 |
| 4.28 | Hubungan arus puncak (nA) melawan kesan masa pengumpulan (s) bagi puncak penurunan (G dan E) <i>p</i> -ASA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ . | 140 |
| 4.29 | Hubungan arus puncak (nA) melawan kesan masa pengumpulan (s) bagi puncak penurunan (G dan E) <i>o</i> -ASA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ . | 141 |
| 4.30 | Hubungan arus puncak (nA) melawan kesan keupayaan awal (mV) bagi puncak penurunan (G dan E) <i>p</i> -ASA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 40$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ . | 142 |
| 4.31 | Hubungan arus puncak (nA) melawan kesan keupayaan awal (mV) bagi puncak penurunan (G dan E) <i>o</i> -ASA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 40$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ . | 142 |
| 4.32 | Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan pelbagai kepekatan <i>p</i> -ASA dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 40$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ . Pelbagai kepekatan <i>p</i> -ASA (M): (a) 0, (b) 1×10^{-6} , (c) 3 | 144 |

- $\times 10^{-6}$, (d) 5×10^{-6} , (e) 7×10^{-6} dan (f) 10×10^{-6} .
- 4.33** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan pelbagai kepekatan *o*-ASA dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 40$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹. Pelbagai kepekatan *p*-ASA (M): (a) 0, (b) 1×10^{-6} , (c) 3×10^{-6} , (d) 5×10^{-6} , (e) 7×10^{-6} dan (f) 10×10^{-6} . 145
- 4.34** Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan *p*-ASA (M) bagi puncak penurunan (G dan E) pada voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza *p*-ASA dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 40$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹ (Rajah 4.32). 145
- 4.35** Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan *o*-ASA (M) bagi puncak penurunan (G dan E) pada voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza *o*-ASA dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 40$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹ (Rajah 4.33). 147
- 4.36** Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan *p*-ASA (M) bagi puncak penurunan (G dan E) pada voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza *p*-ASA dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 40$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹ untuk penentuan had pengesanan berdasarkan puncak G dan E. 147
- 4.37** Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan *o*-ASA (M) bagi puncak penurunan (G dan E) pada voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza *o*-ASA dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 40$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹ untuk penentuan had pengesanan berdasarkan puncak G dan E. 148
- 4.38** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan *p*-ASA dalam sampel air minuman ayam pada $E_i = 100$ mV, $v = 20$ mV s⁻¹, $E_{acc} = -900$ mV dan $t_{acc} = 40$ s. (a) HCl 0.1 M; air minuman ayam: (b) 1 mL, (c) 2 mL; pelbagai kepekatan *p*-ASA (M): (d) 4.6×10^{-6} , (e) 9.1×10^{-6} dan (f) 13.6×10^{-6} . 149
- 4.39** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan *p*-ASA yang ditambahkan ke 150

- dalam sampel air minuman ayam pada $E_i = 100 \text{ mV}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{acc} = -900 \text{ mV}$ dan $t_{acc} = 40 \text{ s}$. (a) HCl 0.1 M; Pelbagai kepekatan *p*-ASA (M): (b) 5×10^{-6} , (c) 7×10^{-6} dan (d) 9×10^{-6} .
- 4.40** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan pelbagai kepekatan *o*-ASA dalam larutan penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100 \text{ mV}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{acc} = -900 \text{ mV}$ dan $t_{acc} = 40 \text{ s}$. (a) HCl 0.1 M, pelbagai kepekatan *o*-ASA (M): (b) 13.0×10^{-8} dan (c) 23.0×10^{-8} . 152
- 4.41** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza dengan kesan gangguan kuprum(II) kepada puncak penurunan *p*-ASA $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ pada $E_i = 100 \text{ mV}$, $E_{acc} = -900 \text{ mV}$, $t_{acc} = 40 \text{ s}$ dan $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (a) HCl 0.1 M, (b) *p*-ASA, kesan kuprum(II) (M): (c) 1×10^{-6} (d) 3×10^{-6} , (e) 5×10^{-6} dan (f) 7×10^{-6} . 153
- 4.42** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza dengan kesan gangguan kuprum(II) kepada puncak penurunan *o*-ASA $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ pada $E_i = 100 \text{ mV}$, $E_{acc} = -900 \text{ mV}$, $t_{acc} = 40 \text{ s}$ dan $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (a) HCl 0.1 M, (b) *o*-ASA, kesan kuprum(II) (M): (c) 1×10^{-6} (d) 3×10^{-6} , (e) 5×10^{-6} dan (f) 7×10^{-6} . 154
- 4.43** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza dengan kesan gangguan plumbum(II) kepada puncak penurunan *p*-ASA $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ pada $E_i = 100 \text{ mV}$, $E_{acc} = -900 \text{ mV}$, $t_{acc} = 40 \text{ s}$ dan $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (a) HCl 0.1 M, (b) *p*-ASA, kesan plumbum(II) (M): (c) 1×10^{-6} (d) 3×10^{-6} , (e) 5×10^{-6} dan (f) 7×10^{-6} . 155
- 4.44** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza dengan kesan gangguan plumbum(II) kepada puncak penurunan *o*-ASA $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ pada $E_i = 100 \text{ mV}$, $E_{acc} = -900 \text{ mV}$, $t_{acc} = 40 \text{ s}$ dan $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (a) HCl 0.1 M, (b) *o*-ASA, kesan plumbum(II) (M): (c) 1×10^{-6} (d) 3×10^{-6} , (e) 5×10^{-6} dan (f) 7×10^{-6} . 156
- 4.45** Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan sebatian arsenik(III), sistina dan glisina bagi puncak penurunan *p*-ASA $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ dalam larutan HCl 0.1 M pada $E_i = 100 \text{ mV}$, $E_{acc} = -900 \text{ mV}$, $t_{acc} = 40 \text{ s}$ dan $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. 156
- 4.46** Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan sebatian arsenik(III), sistina dan glisina bagi puncak 157

penurunan *o*-ASA 5×10^{-6} M dalam larutan HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 40$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹.

- | | | |
|-------------|---|-----|
| 4.47 | <p>Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan 4-NPAA 5×10^{-6} M dalam larutan penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mVs⁻¹ dan pelbagai keupayaan pengumpulan. (a) HCl 0.1 M; pelbagai E_{acc} (mV): (b) -300, (c) -400, (d) -500, (e) -600, (f) -700, (g) -800, (h) -900, (i) -1000 dan (j) -1100.</p> | 159 |
| 4.48 | <p>Hubungan arus puncak (nA) melawan keupayaan pengumpulan (mV) bagi puncak penurunan (G dan E) 4-NPAA 5×10^{-6} M dalam larutan penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mVs⁻¹ (Rajah 4.47).</p> | 160 |
| 4.49 | <p>Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan 3-NHPAA 5×10^{-6} M dalam larutan penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV, $t_{acc} = 10$ s, $v = 20$ mVs⁻¹ dan pelbagai keupayaan pengumpulan. (a) HCl 0.1 M, pelbagai E_{acc} (mV): (b) -300, (c) -400, (d) -500, (e) -600, (f) -700, (g) -800, (h) -900, (i) -1000 dan (j) -1100.</p> | 160 |
| 4.50 | <p>Hubungan arus puncak (nA) melawan keupayaan pengumpulan (mV) bagi puncak penurunan (E dan G) pada voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza 3-NHPAA 5×10^{-6} M dalam larutan penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mVs⁻¹ (Rajah 4.49).</p> | 161 |
| 4.51 | <p>Voltammogram katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan 4-NPAA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -1000$ mV, $t_{acc} = 10$ s, $v = 20$ mV s⁻¹ dan pelbagai nilai pH. (a) HCl 0.1 M; pelbagai nilai pH: (b) 1, (c) 2, (d) 3 dan (e) 4.</p> | 162 |
| 4.52 | <p>Hubungan arus puncak (nA) melawan nilai pH bagi puncak penurunan (E dan G) pada voltammogram katodik denyut pembeza 4-NPAA 5×10^{-6} M dalam larutan penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -1000$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹ (Rajah 4.51).</p> | 163 |
| 4.53 | <p>Hubungan kedudukan keupayaan puncak (mV) melawan nilai pH bagi puncak penurunan (E dan G)</p> | 164 |

pada voltammogram katodik denyut pembeza 4-NPAA 5×10^{-6} M dalam larutan penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -1000$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹ (Rajah 4.51).

- | | | |
|-------------|---|-----|
| 4.54 | Voltammogram katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan 3-NHPAA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -1000$ mV, $t_{acc} = 10$ s, $v = 20$ mV s ⁻¹ dan pelbagai nilai pH. (a) HCl 0.1 M; pelbagai nilai pH: (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4 dan (f) 5. | 164 |
| 4.55 | Hubungan arus puncak (nA) melawan nilai pH bagi puncak penurunan (E dan G) pada voltammogram katodik denyut pembeza 3-NHPAA 5×10^{-6} M dalam larutan penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -1000$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ (Rajah 4.54). | 165 |
| 4.56 | Hubungan kedudukan keupayaan puncak (mV) melawan nilai pH bagi puncak penurunan (E dan G) pada voltammogram katodik denyut pembeza 3-NHPAA 5×10^{-6} M dalam larutan penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -1000$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ (Rajah 4.54). | 165 |
| 4.57 | Hubungan arus puncak (nA) melawan kesan keupayaan awal (mV) bagi puncak penurunan (E dan G) pada voltammogram katodik denyut pembeza 4-NPAA 5×10^{-6} M dalam larutan penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -1000$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ . | 166 |
| 4.58 | Hubungan arus puncak (nA) melawan kesan keupayaan awal (mV) bagi puncak penurunan (E dan G) pada voltammogram katodik denyut pembeza 3-NHPAA 5×10^{-6} M dalam larutan penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -1000$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ . | 167 |
| 4.59 | Hubungan arus puncak (nA) melawan kesan masa pengumpulan (s) bagi puncak penurunan (E dan G) pada voltammogram katodik denyut pembeza 4-NPAA 5×10^{-6} M dalam larutan penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -1000$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ . | 168 |
| 4.60 | Hubungan arus puncak (nA) melawan kesan masa pengumpulan (s) bagi puncak penurunan (E dan G) pada voltammogram katodik denyut pembeza 3-NHPAA 5×10^{-6} M dalam larutan penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -1000$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ . | 168 |

4.61	Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan pelbagai kepekatan 4-NPAA dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100 \text{ mV}$, $t_{acc} = 20 \text{ s}$ dan $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Pelbagai kepekatan 4-NPAA (M): (a) 0, (b) 10^{-6} , (c) 3×10^{-6} , (d) 5×10^{-6} , (e) 7×10^{-6} dan (f) 10×10^{-6} .	170
4.62	Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan pelbagai kepekatan 3-NHPAA dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100 \text{ mV}$, $t_{acc} = 20 \text{ s}$ dan $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Pelbagai kepekatan 3-NHPAA (M): (a) 0, (b) 1×10^{-6} , (c) 3×10^{-6} , (d) 5×10^{-6} , (e) 7×10^{-6} dan (f) 10×10^{-6} .	171
4.63	Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan (M) bagi puncak penurunan (E dan G) pada voltammogram katodik denyut pembeza 4-NPAA dalam larutan penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100 \text{ mV}$, $t_{acc} = 20 \text{ s}$ dan $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ (Rajah 4.61).	171
4.64	Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan (M) bagi puncak penurunan (E dan G) pada voltammogram katodik denyut pembeza 3-NHPAA dalam larutan penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100 \text{ mV}$, $t_{acc} = 20 \text{ s}$ dan $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ (Rajah 4.62).	172
4.65	Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan (M) bagi puncak penurunan (E dan G) pada voltammogram katodik denyut pembeza 4-NPAA dalam larutan penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100 \text{ mV}$, $t_{acc} = 20 \text{ s}$ dan $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ untuk penentuan had pengesanan berasaskan puncak G dan E.	173
4.66	Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan (M) bagi puncak penurunan (E dan G) pada voltammogram katodik denyut pembeza 3-NHPAA dalam larutan penyokong HCl 0.1 M dengan $E_i = 100 \text{ mV}$, $t_{acc} = 20 \text{ s}$ dan $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ untuk penentuan had pengesanan berasaskan puncak G dan E.	173
4.67	Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan 3-NHPAA di dalam sampel dedak makanan ayam pada $E_i = 100 \text{ mV}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{acc} = -900 \text{ mV}$ dan $t_{acc} = 20 \text{ s}$. (a) HCl 0.1 M; dedak makanan ayam: (b) 1 mL, (c) 2 mL; pelbagai kepekatan 3-NHPAA (M): (d) 4.4×10^{-6} , (e) 8.7×10^{-6} dan (f) 13.0×10^{-6} .	175

- 4.68** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan 4-NPAA yang ditambah ke dalam sampel air minuman ayam pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 20$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹. (a) HCl 0.1 M; pelbagai kepekatan 4-NPAA (M): (b) 3×10^{-6} , (c) 5×10^{-6} , (d) 7×10^{-6} dan (e) 10×10^{-6} . 176
- 4.69** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza dengan kesan gangguan kuprum(II) terhadap puncak penurunan 4-NPAA 5×10^{-6} M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 20$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹. (a) HCl 0.1 M, (b) 4-NPAA dan pelbagai kesan kuprum(II) (M): (c) 1×10^{-6} , (d) 3×10^{-6} , (e) 5×10^{-6} dan (f) 7×10^{-6} . 178
- 4.70** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza dengan kesan gangguan kuprum(II) terhadap puncak penurunan 3-NHPAA 5×10^{-6} M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 20$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹. (a) HCl 0.1 M, (b) 3-NPAA dan pelbagai kesan kuprum(II): (M): (c) 1×10^{-6} , (d) 3×10^{-6} , (e) 5×10^{-6} dan (f) 7×10^{-6} . 179
- 4.71** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza dengan kesan gangguan plumbum(II) terhadap puncak penurunan 4-NPAA 5×10^{-6} M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 20$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹. (a) HCl 0.1 M, (b) 4-NPAA dan pelbagai kesan plumbum(II): (M): (c) 1×10^{-6} , (d) 3×10^{-6} , (e) 5×10^{-6} dan (f) 7×10^{-6} . 181
- 4.72** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza dengan kesan gangguan plumbum(II) terhadap puncak penurunan 3-NHPAA 5×10^{-6} M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 20$ s dan $v = 20$ mVs⁻¹. (a) HCl 0.1 M, (b) 3-NPAA dan pelbagai kesan plumbum(II) (M): (c) 1×10^{-6} , (d) 3×10^{-6} , (e) 5×10^{-6} dan (f) 7×10^{-6} . 181
- 4.73** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza dengan kesan gangguan arsenik(III) terhadap puncak penurunan 4-NPAA 5×10^{-6} M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 20$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹. (a) HCl 0.1 M, (b) 4-NPAA dan kesan arsenik (III) (M): (c) 1×10^{-6} , (d) 3×10^{-6} , (e) 5×10^{-6} dan (f) 7×10^{-6} . 182
- 4.74** Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan arsenik(III) bagi puncak penurunan (E dan G) pada voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza 4-NPAA 5×10^{-6} M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 20$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹ (Rajah 4.73). 182

4.75	Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza dengan kesan gangguan arsenik(III) terhadap puncak penurunan 3-NHPAA 5×10^{-6} M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 20$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ . (a) HCl 0.1 M, (b) 3-NHPAA dan pelbagai kesan arsenik(III) (M): (c) 1×10^{-6} , (d) 3×10^{-6} , (e) 5×10^{-6} dan (f) 7×10^{-6} .	183
4.76	Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan arsenik(III) bagi puncak penurunan (E dan G) pada voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza 3-NHPAA 5×10^{-6} M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 20$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ (Rajah 4.75).	183
4.77	Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi kesan gangguan glisina terhadap puncak penurunan 4-NPAA dengan: (a) HCl 0.1 M, (b) 4-NPAA 5×10^{-6} M, penambahan larutan glisina (c) 10^{-6} M (d) 3×10^{-6} M, (e) 5×10^{-6} M dan (f) 7×10^{-6} M.	184
4.78	Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi kesan gangguan sistina terhadap puncak penurunan 3-NHPAA dengan: (a) HCl 0.1 M, (b) 3-NHPAA 5×10^{-6} M, penambahan larutan sistina (c) 10^{-6} M (d) 3×10^{-6} M, (e) 5×10^{-6} M dan (f) 7×10^{-6} M	185
4.79	Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan sistina dan glisina bagi puncak penurunan 4-NPAA 5×10^{-6} M dalam larutan HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 20$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ .	185
4.80	Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan sistina dan glisina bagi puncak penurunan 3-NHPAA 5×10^{-6} M dalam larutan HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 20$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ .	186
4.81	Voltammogram denyut pembeza imbasan katodik daripada (a) Larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dan (b) 4-NPAA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M. Pada $E_i = 100$ mV, $E_f = -1100$ mV, $v = 20$ mVs ⁻¹ .	187
4.82	Voltammogram denyut pembeza imbasan katodik daripada (a) HCl 0.1 M dan (b) PAA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV, $E_f = -1100$ mV dan $v = 20$ mVs ⁻¹ .	188
4.83	Voltammogram denyut pembeza imbasan katodik bagi puncak penurunan 4-NPAA 5×10^{-6} M pada $E_i = 100$ mV, $E_f = -1100$ mV, $v = 20$ mV s ⁻¹ dan pelbagai nilai	189

- pH. (a) HCl 0.1 M dan pelbagai nilai pH: (b) 1.0, (c) 2.0, (d) 3.0, (e) 4.0, (f) 5.0, (g) 6.0, (h) 7.0, (i) 8.0 dan (j) 9.0.
- 4.84** Hubungan arus puncak (nA) melawan nilai pH bagi puncak penurunan (kumpulan nitro dan arsonik) pada voltammogram denyut pembeza imbasan katodik 4-NPAA 5×10^{-6} M pada $E_i = 100$ mV, $E_f = -1100$ mV dan $v = 20$ mV s⁻¹ (Rajah 4.83). 190
- 4.85** Hubungan kedudukan keupayaan puncak (mV) melawan nilai pH bagi puncak penurunan (kumpulan nitro dan arsonik) pada voltammogram denyut pembeza imbasan katodik 4-NPAA 5×10^{-6} M pada $E_i = 100$ mV, $E_f = -1100$ mV dan $v = 20$ mV s⁻¹ (Rajah 4.83). 190
- 4.86** Voltammogram denyut pembeza imbasan katodik bagi puncak penurunan 4-NPAA 5×10^{-6} M pada $E_f = -1100$ mV, $v = 20$ mV s⁻¹ dan pelbagai keupayaan awal. (a) larutan penimbal BR 0.04 M pada pH = 3.0, pelbagai nilai E_i (mV terhadap Ag/AgCl (3.0 M KCl)): (b) 100, (c) 50, (d) 0, (e) -50. 191
- 4.87** Hubungan arus puncak (nA) melawan keupayaan awal (mV) bagi puncak penurunan pada voltammogram denyut pembeza imbasan katodik 4-NPAA 5×10^{-6} M dengan $E_f = -1100$ mV dan $v = 20$ mV s⁻¹ (Rajah 4.86). 192
- 4.88** Hubungan arus puncak (nA) melawan kesan masa pengumpulan (s) bagi puncak penurunan pada voltammogram denyut pembeza imbasan katodik 4-NPAA 5×10^{-6} M dengan $E_i = 100$ mV, $E_f = -1100$ mV dan $v = 20$ mV s⁻¹. 193
- 4.89** Voltammogram denyut pembeza imbasan katodik bagi puncak penurunan kumpulan nitro pelbagai kepekatan 4-NPAA dalam larutan penimbal BR 0.04 M (pH 3.0) pada $E_i = 100$ mV, $E_f = -1100$ mV, $t_{acc} = 0$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹. Pelbagai kepekatan 4-NPAA (M): (a) 0, (b) 1×10^{-6} , (c) 3×10^{-6} , (d) 5×10^{-6} , (e) 7×10^{-6} , (e) 9×10^{-6} dan (f) 10×10^{-6} . 194
- 4.90** Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan (M) bagi puncak penurunan kumpulan nitro pada voltammogram denyut pembeza imbasan katodik 4-NPAA dalam larutan penimbal BR 0.04 M (pH 3.0) pada $E_i = 100$ mV, $E_f = -1100$ mV, $t_{acc} = 0$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹ (Rajah 4.89). 195

- 4.91** Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan (M) bagi puncak penurunan kumpulan nitro pada voltammogram denyut pembeza imbasan katodik 4-NPAA dalam larutan penimbal BR 0.04 M (pH 3.0) dengan $E_i = 100$ mV, $E_f = -1100$ mV, $t_{acc} = 0$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹ untuk penentuan had pengesanan berasaskan puncak penurunan kumpulan nitro daripada 4-NPAA. 196
- 4.92** Voltammogram denyut pembeza imbasan katodik bagi puncak penurunan kumpulan nitro daripada 4-NPAA pada sampel air minuman ayam dalam larutan penimbal BR 0.04 M (pH 3.0) dengan $E_i = 100$ mV, $E_f = -1100$ mV, $t_{acc} = 0$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹. (a) larutan penimbal BR 0.04 M (pH 3.0); Air minuman ayam: (b) 1 mL, (c) 2 mL; Kepekatan 4-NPAA (M): (d) 2.61×10^{-6} dan (e) 5.22×10^{-6} . 197
- 4.93** Voltammogram denyut pembeza imbasan katodik bagi puncak penurunan kumpulan nitro daripada 4-NPAA yang ditambahkan ke dalam sampel dedak makanan ayam pada $E_i = 100$ mV, $E_f = -1100$ mV, $t_{acc} = 0$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹. (a) larutan penimbal BR 0.04 M (pH 3.0); pelbagai kepekatan 4-NPAA (M) yang ditambahkan ke dalam dedak makanan ayam: (b) 3×10^{-6} , (c) 7×10^{-6} dan (d) 10×10^{-6} . 198
- 4.94** Voltammogram denyut pembeza imbasan katodik dengan kesan gangguan kuprum(II) terhadap puncak penurunan nitro daripada 4-NPAA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = 100$ mV, $E_f = -1100$ mV, $t_{acc} = 0$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹. (a) HCl 0.1 M, (b) 4-NPAA dan pelbagai kesan kuprum(II) (M): (c) 1×10^{-6} , (d) 3×10^{-6} dan (e) 5×10^{-6} . 200
- 4.95** Voltammogram denyut pembeza imbasan katodik dengan kesan gangguan kuprum(II) terhadap puncak penurunan nitro daripada 4-NPAA 5×10^{-6} M dalam larutan penimbal 0.04 M pada $E_i = 100$ mV, $E_f = -1100$ mV, $t_{acc} = 0$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹. (a) larutan penimbal BR 0.04 M, (b) 4-NPAA, pelbagai kesan kuprum(II) (M): (c) 1×10^{-6} , (d) 3×10^{-6} dan (e) 5×10^{-6} . 200
- 4.96** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan *p*-UPAA 5×10^{-6} M pada $E_i = 100$ mV, $t_{acc} = 10$ s, $v = 20$ mVs⁻¹ dan pelbagai nilai keupayaan pengumpulan. (a) larutan penimbal BR 0.04 M, *p*-UPAA dengan pelbagai keupayaan pengumpulan (mV): (b) -200, (c) -300, (d) -400, (e) -500, (f) -600, (g) -700, (h) -800, (i) -900, (j) -1000 dan (k) -1100. 201

4.97	Hubungan arus puncak (nA) melawan keupayaan pengumpulan (mV) bagi puncak penurunan (E dan G) pada voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza <i>p</i> -UPAA 5×10^{-6} M dengan $E_f = -1100$ mV dan $v = 20$ mV s ⁻¹ (Rajah 4.96).	202
4.98	Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan <i>p</i> -UPAA 5×10^{-6} M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -700$ mV, $t_{acc} = 10$ s, $v = 20$ mVs ⁻¹ dan pelbagai nilai pH. (a) larutan penimbal BR 0.04 M, pelbagai nilai pH: (b) 1 (dalam HCl 0.1 M), (c) 2.3, (d) 3, (e) 4 dan (f) 5.	203
4.99	Hubungan arus puncak (nA) melawan nilai pH bagi puncak penurunan (E dan G) pada voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza <i>p</i> -UPAA 5×10^{-6} M dengan $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -700$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ .	204
4.100	Hubungan kedudukan keupayaan (mV) melawan nilai pH bagi puncak penurunan (E dan G) pada voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza <i>p</i> -UPAA 5×10^{-6} M dengan $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -700$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ .	204
4.101	Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan <i>p</i> -UPAA 5×10^{-6} M pada $E_{acc} = -700$ mV, $t_{acc} = 10$ s, $v = 20$ mV s ⁻¹ dan pelbagai keupayaan awal. (a) = larutan penimbal BR, pelbagai E_i (mV terhadap Ag/AgCl (3.0 M KCl)): (b) = 100, (c) = 50, (d) = 0 dan (e) = -50.	206
4.102	Hubungan arus puncak (nA) melawan keupayaan awal (mV) bagi puncak penurunan (E dan G) pada voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza <i>p</i> -UPAA 5×10^{-6} M dengan $E_{acc} = -700$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ (Rajah 4.101).	206
4.103	Kesan ketinggian puncak arus (nA) masa pengumpulan (s) bagi puncak penurunan (E dan G) pada voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza <i>p</i> -UPAA 5×10^{-6} M dengan $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -700$ mV dan $v = 20$ mV s ⁻¹ .	207
4.104	Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan pelbagai kepekatan <i>p</i> -UPAA dalam larutan penimbal BR 0.04 M pada $E_i = 100$ mV,	209

- $E_{acc} = -700$ mV dan $v = 20$ mV s⁻¹. Pelbagai kepekatan *p*-UPAA (M): (a) 0, (b) 1×10^{-6} , (c) 3×10^{-6} , (d) 5×10^{-6} , (e) 7×10^{-6} , (f) 9×10^{-6} dan (g) 10×10^{-6} .
- 4.105** Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan (M) bagi puncak penurunan (E dan G) pada voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza *p*-UPAA dalam larutan penimbal BR 0.04 M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -700$ mV dan $v = 20$ mV s⁻¹ (Rajah 4.104). 210
- 4.106** Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan (M) bagi puncak penurunan (E dan G) pada voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza *p*-UPAA dalam larutan penimbal BR 0.04 M dengan $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -700$ mV dan $v = 20$ mV s⁻¹ untuk penentuan had pengesanan berasaskan puncak G dan E. 210
- 4.107** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan *p*-UPAA di dalam sampel air minuman ayam pada $E_i = 100$ mV, $v = 20$ mV s⁻¹, $E_{acc} = -700$ mV dan $t_{acc} = 10$ s. (a) larutan penimbal BR 0.04 M, air minuman ayam: (b) 1 mL, (c) 2 mL, pelbagai kepekatan *p*-UPAA (M): (d) 4.4×10^{-6} , (e) 8.7×10^{-6} dan (f) 13.0×10^{-6} . 212
- 4.108** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan *p*-UPAA yang ditambahkan ke dalam sampel air minuman ayam yang telah pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -700$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹. (a) larutan BR 0.04 M, penambahan kepekatan *p*-UPAA (M) ke dalam hati ayam: (b) 5×10^{-6} , (c) 7×10^{-6} dan (d) 9×10^{-6} . 213
- 4.109** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza dengan kesan gangguan kuprum(II) terhadap puncak penurunan *p*-UPAA 5×10^{-6} M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -700$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹. (a) penimbal BR 0.04 M, (b) *p*-UPAA; pelbagai kesan kuprum(II) (M): (c) 1×10^{-6} , (d) 3×10^{-6} , (e) 5×10^{-6} , (f) 7×10^{-6} dan (g) 9×10^{-6} . 214
- 4.110** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza dengan kesan gangguan plumbum(II) terhadap puncak penurunan *p*-UPAA 5×10^{-6} M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -700$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹. (a) penimbal BR 0.04 M, (b) *p*-UPAA; pelbagai kesan plumbum(II) (M): (c) 1×10^{-6} , (d) 3×10^{-6} , (e) 5×10^{-6} , (f) 7×10^{-6} dan (g) 9×10^{-6} . 215

4.111	Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan (M) arsenik(III), sistina dan glisina bagi puncak penurunan <i>p</i> -UPAA 5×10^{-6} M dalam larutan penimbak BR 0.04 M pada $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = -700$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ .	216
5.1	Voltammogram perlucutan anodik denyut pembeza daripada (a) Larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dan (b) PAA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = -1100$ mV, $E_{acc} = -1100$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mVs ⁻¹ .	220
5.2	Voltammogram perlucutan anodik denyut pembeza daripada (a) Larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dan (b) PAA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada pelbagai nilai pH: (b) 1.0, (c) 2.3, (d) 3.0, (e) 4.0 dan (f) 5.0. Dengan $E_i = -1100$ mV, $E_{acc} = -1100$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mVs ⁻¹ .	222
5.3	Hubungan arus puncak (nA) melawan nilai pH bagi puncak pengoksidaan (D dan C) pada voltammogram perlucutan anodik denyut pembeza PAA 5×10^{-6} M dengan $E_i = -1100$ mV, $E_{acc} = -1100$ mV dan $t_{acc} = 10$ s (Rajah 5.2).	222
5.4	Hubungan kedudukan keupayaan(mV) melawan nilai pH bagi puncak pengoksidaan (D dan C) pada voltammogram perlucutan anodik denyut pembeza PAA 5×10^{-6} M dengan $E_i = -1100$ mV, $E_{acc} = -1100$ mV dan $t_{acc} = 10$ s (Rajah 5.2).	223
5.5	Hubungan arus puncak (nA) melawan kesan masa pengumpulan (s) bagi puncak pengoksidaan (D dan C) pada voltammogram perlucutan anodik denyut pembeza PAA 5×10^{-6} M dalam HCl 0.1 M dengan $E_i = -1100$ mV, $E_{acc} = -1100$ mV dan $v = 20$ mV s ⁻¹ .	224
5.6	Voltammogram perlucutan anodik denyut pembeza bagi puncak pengoksidaan PAA 5×10^{-6} M dalam HCl 0.1 M pada $E_{acc} = -1100$ mV, $v = 20$ mVs ⁻¹ dan pelbagai keupayaan awal. E_i (mV terhadap Ag/AgCl (3.0 M KCl)): (a) -1100, (b) -1050, (c) -1000, (d) -900, (e) -800, (f) -700, (g) -600 dan (h) -500.	225
5.7	Hubungan arus puncak (nA) melawan keupayaan awal (mV) bagi puncak pengoksidaan (C dan D) pada voltammogram perlucutan anodik denyut pembeza PAA 5×10^{-6} M dalam HCl 0.1 M dengan $E_{acc} = -1100$ mV, $v = 20$ mV s ⁻¹ .	226

5.8	Hubungan arus puncak (nA) melawan kesan keupayaan pengumpulan (mV) bagi puncak pengoksidaan (C dan D) pada voltammogram perlucutan anodik denyut pembeza PAA 5×10^{-6} M dalam HCl 0.1 M dengan $E_i = -1100$ mV, $t_{acc} = 40$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ .	227
5.9	Voltammogram perlucutan anodik denyut pembeza daripada (a) Larutan penyokong HCl 0.1 M dan (b).PAA 5×10^{-6} M dalam larutan penyokong HCl 0.1 M. Pada $E_{acc} = -1100$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mVs ⁻¹ (tanpa pengoptimuman parameter eksperimen).	228
5.10	Voltammogram perlucutan anodik denyut pembeza daripada (a) Larutan penyokong HCl 0.1 M dan (b).PAA 5×10^{-6} M dalam larutan penyokong HCl 0.1 M. Pada $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 40$ s dan $v = 20$ mVs ⁻¹ (dengan pengoptimuman parameter eksperimen).	229
5.11	Keluk tentukuran arus puncak (nA) melawan kepekatan PAA (M) bagi puncak pengoksidaan (C dan D).	230
5.12	Voltammogram perlucutan anodik denyut pembeza bagi puncak pengoksidaan pelbagai kepekatan PAA dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = -1100$ mV, $E_{acc} = -1100$ mV, $t_{acc} = 40$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ . Pelbagai kepekatan PAA (M): (a) 0, (b) 3×10^{-8} , (c) 7×10^{-8} , (d) 11×10^{-8} , (e) 15×10^{-8} , (f) 19×10^{-8} , (g) 23×10^{-8} , (h) 27×10^{-8} , (i) 31×10^{-8} dan (j) 35×10^{-8} .	230
5.13	Hubungan kepekatan terhadap arus puncak pengoksidaan bagi penentuan had pengesanan berasaskan puncak C dan D PAA di dalam HCl 0.1 M.	231
5.14	Voltammogram perlucutan anodik denyut pembeza bagi puncak pengoksidaan PAA 5×10^{-6} M dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = -1100$ mV, $E_{acc} = -1100$ mV, $t_{acc} = 40$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ . Bagi kesan kebolehulangan.	232
5.15	Voltammogram perlucutan anodik denyut pembeza bagi puncak pengoksidaan pelbagai kepekatan PAA dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada $E_i = -900$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 40$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ . Pelbagai kepekatan PAA (M): (a) 15.0×10^{-8} dan (b) 25.0×10^{-8} .	233
5.16	Voltammogram perlucutan anodik denyut pembeza dengan kesan gangguan kuprum(II) terhadap puncak	235

- pengoksidaan PAA 3×10^{-6} M pada $E_i = -1100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 40$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹. (a) HCl 0.1 M, (b) PAA, pelbagai kesan kuprum(II) (M): (c) 1×10^{-6} , (d) 3×10^{-6} dan (e) 5×10^{-6} .
- 5.17** Voltammogram perlucutan anodik denyut pembeza dengan kesan gangguan plumbum(II) terhadap puncak pengoksidaan PAA 3×10^{-6} M pada $E_i = -1100$ mV, $E_{acc} = -900$ mV, $t_{acc} = 40$ s dan $v = 20$ mV s⁻¹. (a) HCl 0.1 M, (b) PAA, pada pelbagai kesan plumbum(II) (M): (c) 1×10^{-6} , (d) 3×10^{-6} , (e) 5×10^{-6} dan (f) 7×10^{-6} . 236
- 5.18** Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan *p*-ASA (M) bagi puncak pengoksidaan (C dan D) untuk penentuan had pengesanan berasaskan puncak C dan D *p*-ASA dalam HCl 0.1 M. 237
- 5.19** Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan *o*-ASA (M) bagi puncak pengoksidaan (C dan D) untuk penentuan had pengesanan berasaskan puncak C dan D *o*-ASA dalam HCl 0.1 M. 238
- 5.20** Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan 4-NPAA (M) bagi puncak pengoksidaan (C dan D) untuk penentuan had pengesanan berasaskan puncak C dan D 4-NPAA dalam HCl 0.1 M. 238
- 5.21** Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan 3-NHPAA (M) bagi puncak pengoksidaan (C dan D) untuk penentuan had pengesanan berasaskan puncak C dan D 3-NHPAA dalam HCl 0.1 M. 239
- 5.22** Hubungan arus puncak (nA) melawan kepekatan *p*-UPAA (M) bagi puncak pengoksidaan (C dan D) untuk penentuan had pengesanan berasaskan puncak C dan D *p*-UPAA dalam HCl 0.1 M. 239
- 6.1** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan garam diazonium *p*-ASA 5×10^{-6} M dalam HCl 0.1 M pada suhu bilik dengan $E_i = 100$ mV, $E_f = -1000$ mV, $E_{acc} = 0$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mVs⁻¹. (a) Larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M dan (b, c) tindak balas pendiazoan *p*-ASA dalam larutan HCl 0.1 M. 244
- 6.2** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan garam diazonium *p*-ASA 5×10^{-6} M dalam HCl 0.1 M pada suhu ≤ 5 °C dengan $E_i =$ 244

100 mV, $E_f = -1000$ mV, $E_{acc} = 0$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mVs⁻¹. (a) Larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M, dan (b,c) tindak balas pendiazoan *p*-ASA dalam larutan HCl 6.0 M.

- | | | |
|-------------|--|-----|
| 6.3 | Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan garam diazonium bagi <i>p</i> -ASA 4×10^{-6} M dalam HCl 6.0 M pada suhu ≤ 5 °C dengan $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = 0$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ . | 245 |
| 6.4 | Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan garam diazonium bagi <i>o</i> -ASA 4×10^{-6} M dalam HCl 6.0 M pada suhu ≤ 5 °C dengan $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = 0$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mVs ⁻¹ . | 246 |
| 6.5 | Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan hasil tindak balas pengkupel gandingan <i>p</i> -ASA 4×10^{-6} M dalam HCl 0.1 M pada suhu ≤ 5 °C dengan $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = 0$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ . | 248 |
| 6.6 | Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan sebatian azo hasil tindak balas pengkupel gandingan <i>p</i> -ASA 4×10^{-6} M dalam NaOH 0.1 M pada suhu ≤ 5 °C dengan $E_i = 0$ mV, $E_{acc} = 0$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ . | 249 |
| 6.7 | Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan sebatian azo hasil tindak balas pengkupel gandingan <i>p</i> -ASA 4×10^{-6} M dalam NaOH 0.1 M pada suhu bilik dengan $E_i = 0$ mV, $E_{acc} = 0$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ . | 249 |
| 6.8 | Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan sebatian azo hasil tindak balas pengkupel gandingan <i>o</i> -ASA 4×10^{-6} M dalam NaOH 0.1 M pada suhu ≤ 5 °C dengan $E_i = 100$ mV, $E_{acc} = 0$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ . | 251 |
| 6.9 | Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan sebatian azo hasil tindak balas pengkupel gandingan <i>o</i> -ASA 4×10^{-6} M dalam NaOH 0.1 M pada suhu bilik dengan $E_i = 0$ mV, $E_{acc} = 0$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mV s ⁻¹ . | 251 |
| 6.10 | Hubungan arus puncak (nA) melawan masa tindak balas pendiazoan bagi sebatian azo hasil tindak balas pengkupel gandingan <i>p</i> -ASA 4×10^{-6} M dengan 1-naftol | 252 |

pada suhu ≤ 5 °C dan suhu bilik.

- | | | |
|-------------|---|-----|
| 6.11 | Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi sebatian azo hasil tindak balas pengkupel gandingan <i>p</i> -ASA (4×10^{-6} M) dengan berbagai bahan pengganding pada $E_i = 0$ mV, $E_f = -1100$ mV serta $v = 20$ mV s ⁻¹ . (a) = 1-naftol, (b) = 2-naftol dan (c) = resorsinol. | 253 |
| 6.12 | Voltammogram DPCSV bagi kesan masa tindak balas pengkupel gandingan terhadap sebatian azo hasil tindak balas pengkupel gandingan <i>p</i> -ASA 4×10^{-6} M pada $E_i = 0$ mV, $E_f = -1100$ mV serta $v = 20$ mV s ⁻¹ . Masa pengkupel gandingan (minit): (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40, (e) 50, (f) 60, (g) 70 dan (h) 80. | 255 |
| 6.13 | Hubungan arus puncak (nA) melawan masa tindak balas pengkupel gandingan (minit) bagi puncak penurunan sebatian azo pada voltammogram DPCSV hasil tindak balas pengkupel gandingan <i>p</i> -ASA 4×10^{-6} M dengan $E_i = 0$ mV, $E_{acc} = 0$ mV, $t_{acc} = 10$ s dan $v = 20$ mVs ⁻¹ . | 255 |
| 6.14 | Hubungan arus puncak (nA) melawan masa pengumpulan (s) bagi puncak penurunan sebatian azo pada voltammogram DPCSV hasil tindak balas pengkupel gandingan <i>p</i> -ASA 4×10^{-6} M dengan $E_i = 0$ mV, $E_{acc} = 0$ mV dan $v = 20$ mV s ⁻¹ . | 256 |
| 6.15 | Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan sebatian azo hasil tindak balas pengkupel gandingan <i>p</i> -ASA 4×10^{-6} M pada berbagai keupayaan awal. $E_{acc} = 0$ mV, $t_{acc} = 40$ s dan $v = 20$ mVs ⁻¹ . (a) larutan HCl 0.1 M, pelbagai E_i (mV): (b) 0, (c) -100, (d) -200, (e) -300, (f) -400 dan (g) -500. | 257 |
| 6.16 | Hubungan arus puncak (nA) melawan keupayaan awal (mV) bagi puncak penurunan sebatian azo hasil tindak balas pengkupel gandingan <i>p</i> -ASA 4×10^{-6} M. | 258 |
| 6.17 | Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan sebatian azo hasil tindak balas pengkupel gandingan <i>p</i> -ASA 4×10^{-6} M pada berbagai keupayaan pengumpulan. $E_i = 0$ mV, $t_{acc} = 40$ s dan $v = 20$ mVs ⁻¹ (a) larutan HCl 0.1 M, pada $E_i = 0$ dan pelbagai E_{acc} (mV): (b) 0, (c) -100, (d) -200, (e) -300, (f) -400 dan (g) -500. | 259 |
| 6.18 | Hubungan arus puncak (nA) melawan keupayaan pengumpulan (mV) bagi puncak penurunan sebatian azo | 259 |

hasil tindak balas pengkupel gandingan *p*-ASA 4×10^{-6} M.

- | | | |
|-------------|--|-----|
| 6.19 | Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan sebatian azo hasil tindak balas pengkupel gandingan berbagai kepekatan <i>p</i> -ASA pada $E_i = 0$ mV, $E_{acc} = -200$ mV dan $t_{acc} = 40$ s. Kepekatan <i>p</i> -ASA (M): (a) = 0, (b) = 4×10^{-8} , (c) = 4×10^{-7} , (d) = 4×10^{-6} dan (e) = 4×10^{-5} . | 260 |
| 6.20 | Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi kesan gangguan kadmium(II) terhadap puncak penurunan sebatian azo hasil tindak balas pengkupel gandingan <i>p</i> -ASA 4×10^{-6} M pada $E_i = 0$ mV, $E_{acc} = -200$ mV dan $t_{acc} = 40$ s. (a) HCl 0.1 M, (b) <i>p</i> -ASA, pelbagai kesan kadmium(II) (M): (c) 4×10^{-6} , (d) 8×10^{-6} , (e) 12×10^{-6} dan (f) 16×10^{-6} . | 261 |
| 6.21 | Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi kesan gangguan larutan sistina terhadap puncak penurunan sebatian azo hasil tindak balas pengkupel gandingan <i>p</i> -ASA 4×10^{-6} M pada $E_i = 0$ mV, $E_{acc} = -200$ mV dan $t_{acc} = 40$ s. (a) HCl 0.1 M, (b) <i>p</i> -ASA, pelbagai kepekatan sistina (M): (c) 4×10^{-6} , (d) 8×10^{-6} , (e) 12×10^{-6} dan (f) 16×10^{-6} . | 262 |
| 6.22 | Hubungan arus puncak (nA) melawan kesan kepekatan kadmium(II) dan sistina (M) bagi penurunan puncak sebatian azo hasil tindak balas pengkupel gandingan <i>p</i> -ASA 4×10^{-6} M. | 263 |
| 6.23 | Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan sebatian azo hasil tindak balas pengkupel gandingan <i>p</i> -ASA 4×10^{-6} M dalam NH_4NO_3 0.2 M pada suhu ≤ 5 °C dengan $E_i = 100$ mV dan $v = 20$ mV s ⁻¹ . | 264 |
| 6.24 | Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan sebatian azo hasil tindak balas pengkupel gandingan <i>o</i> -ASA 4×10^{-6} M dalam NH_4NO_3 0.2 M pada suhu ≤ 5 °C dengan $E_i = 100$ mV dan $v = 20$ mV s ⁻¹ . | 264 |
| 6.25 | Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi kesan masa pengkupelan terhadap sebatian azo hasil tindak balas pengkupel gandingan <i>p</i> -ASA 4×10^{-6} M dalam NH_4NO_3 0.2 M pada suhu ≤ 5 °C dengan $E_i = 100$ mV dan $v = 20$ mV s ⁻¹ . Masa pengkupelan (minit): (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40, (f) 50 dan (g) 60. | 265 |

- 6.26** Hubungan arus puncak (nA) melawan masa tindak balas pengkupel gandingan (minit) bagi puncak penurunan sebatian azo hasil tindak balas pengkupel gandingan *p*-ASA 4×10^{-6} M dalam NH_4NO_3 0.2 M pada suhu $\leq 5^\circ\text{C}$ dengan $E_i = 100$ mV dan $v = 20$ mV s⁻¹. 266
- 6.27** Voltammogram perlucutan katodik denyut pembeza bagi puncak penurunan sebatian azo hasil tindak balas pengkupel gandingan pelbagai kepekatan *p*-ASA dalam NH_4NO_3 0.2 M pada suhu $\leq 5^\circ\text{C}$ dengan $E_i = 100$ mV, $v = 20$ mV s⁻¹. Pelbagai kepekatan *p*-ASA (M): (a) 4×10^{-8} , (b) 4×10^{-7} , (c) 4×10^{-6} , (d) 4×10^{-5} dan (e) 4×10^{-4} . 267

SENARAI LAMPIRAN

LAMPIRAN	T A J U K	HALAMAN
A	Ringkasan kaedah analisis bagi penentuan sebatian organoarsenik.	285
B	Beberapa Rajah voltammogram perlucutan katodik setiap sebatian organoarsenik untuk penentuan peratus sisihan piawai (% RSD) yang diukur pada hari yang sama.	287
C	Kaedah penentuan had pengesanan analit.	291

SENARAI SINGKATAN

AdSV	-	Voltammetri Penjerapan Perlucutan
Ag/AgCl	-	Argentum/Argentum klorida
As	-	Arsenik
BR	-	Britton Robinson
CV	-	Voltammetri Berkitar
DME	-	Elektrod Titisan Raksa
DMA	-	Asid Dimetilarsonik
DPV	-	Voltammetri Denyut Pembeza
DPCSV	-	Voltammetri Perlucutan Katodik Denyut Pembeza
DPASV	-	Voltammetri Perlucutan Anodik Denyut Pembeza
ET-AAS	-	Spektrofotometri serapan atom elektrotermal
$E_{1/2}$	-	Keupayaan setengah gelombang
E_p	-	Keupayaan puncak
$E_{p(a)}$	-	Keupayaan puncak anodik
$E_{p(c)}$	-	Keupayaan puncak katodik
E_i	-	Keupayaan awal
E_f	-	Keupayaan akhir
E_{acc}	-	Keupayaan Pengumpulan
GC	-	Kromatografi Gas
GC-ECD	-	Kromatografi Gas dengan pengesan penangkapn elektron
CE	-	Elektroforesis kapilari
HMDE	-	Elektrod Titisan Raksa Tergantung
HPLC	-	Kromatografi Cecair Prestasi Tinggi
IC	-	Kromatografi Ion
ICP	-	Plasma Berganding Secara Aruhan
IP	-	Pasangan Ion

$I_{p(a)}$	-	Arus puncak anodik
$I_{p(c)}$	-	Arus puncak katodik
I_p	-	Arus puncak
LC	-	Kromatografi Cecair
LSI-MS	-	Liquid Scondar Ion-Mass Spectrometry
LSV	-	Voltammetri Sapuan Linear
MS	-	Spektroskopi Jisim
MFE	-	Elektrod Raksa Lapisan Nipis
MMA	-	Asid Monometilarsinik
mV	-	mili Volt
mM	-	milimeter
nA	-	Nano Ampere
<i>o</i> -ASA	-	Asid <i>orto</i> -Arsanilik
<i>o</i> -MAPHA	-	<i>Orto</i> -metakriloilaminofenilarsonik
<i>p</i> -MAPHA	-	<i>Para</i> - metakriloilaminofenilarsonik
<i>p</i> -UPAA	-	Asid <i>para</i> -Ureidofenilarsonik
<i>p</i> -ASA	-	Asid <i>para</i> -Arsanilik
ppm	-	bahagian per juta
PAA	-	Asid fenilarsonik
pbb	-	bahagian per billion
RSD	-	Sisihan Piawai Relatif
SCE	-	Elektrod Kalomel Tepu
t_{acc}	-	Masa Pengumpulan
V	-	Volt
UV	-	Ultra Violet (Ultra Lembayung)
USU	-	Universitas Sumatera Utara
UTM	-	Universiti Teknologi Malaysia
USA	-	Amerika Serikat
v/v	-	isipadu per isipadu
%	-	peratus
μL	-	Mikro Liter
ρ	-	ketumpatan
v	-	Kadar imbasan (mV s^{-1})

3-NHPAA	-	Asid 3-Nitro-4-hidroksifenilarsonik
4-NPAA	-	Asid 4-nitrofenilarsonik

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Pengenalan

Sebatian organoarsenik terdiri daripada arsenik dengan nombor pengoksidaan lima yang terikat secara kovalen dalam sebatian organik. Sebatian organoarsenik mendapat perhatian ramai dalam abad ke-19, apabila berlaku peristiwa keracunan trimetilarsina di Jerman dan England (Andreae, 1986). Sebatian ini digunakan secara meluas dalam bidang perubatan dan pertanian. Dalam bidang perubatan, salvaran (arsfenamina) merupakan sebatian organoarsenik pertama yang digunakan untuk mengawal penyakit sifilis, puru (yaws) dan disenteri (Andreae, 1986; Cullen dan Reimer, 1989). Atoksil (N-asid arsanilik) digunakan bagi merawat penyakit tidur (sleeping sickness). Sebatian organoarsenik juga digunakan dalam rawatan penyakit kulit dan anemia (Peoples, 1975). Dalam bidang pertanian sebatian organoarsenik digunakan sebagai racun rumpai (Woolson, 1980; Hiltbold, 1974).

Dalam industri ternakan sebatian organoarsenik telah digunakan sebagai alternatif kepada nitrofurans bagi tujuan mempercepat tumbesaran ayam di samping bertindak sebagai antibiotik tanpa memberi kesan pada pengguna (Siti Morin Sinaga, 2002). Sebagai contoh, Morehouse dan Mayfield telah membuktikan bahawa sebatian 3-NHPAA bukan sahaja dapat mempercepat tumbesaran ayam ternakan, tetapi juga bertindak sebagai antibakteria bagi kawalan penyakit *koksidiosis* yang disebabkan oleh *Eimeria tenella*. Manakala, sebatian 4-NPAA berkesan bagi kawalan penyakit *koksidiosis* yang disebabkan oleh *Eimeria acervulina*. Kajian ini

merupakan langkah terawal bagi penggunaan sebatian organoarsenik sebagai bahan tambahan dalam makanan haiwan ternakan (Calvert, 1974; Cody *et al.* 1990). Penggunaan sebatian organoarsenik yang digunakan sebagai bahan tambahan dalam makanan ternakan perlu diberi perhatian bukan sahaja untuk melindungi ternakan, tetapi yang lebih penting adalah keselamatan penggunaannya di samping memastikan haiwan yang ditenak cukup sehat, sesuai dan selamat untuk dimakan oleh manusia (Cody *et al.* 1990; Mohammad Aziz, 1993; Siti Morin Sinaga, 2002). Selain itu bahan makanan tambahan yang digunakan perlu dipastikan tidak bersifat toksik, mudah dan cepat dimetabolismakan dari badan haiwan serta kehadiran sebatian ini di dalam tisu haiwan ternakan berada pada paras yang dibenarkan (Crosby, 1991). Kerajaan Amerika Syarikat hingga sekarang masih membenarkan penggunaan sebatian organoarsenik dalam industri ternakan ayam sebagai bahan tambahan makanan yang disertakan dengan antibiotik bagi mendapatkan kesan yang lebih baik. Penggunaan sebatian roksarsona bersama dengan antibiotik bacitrasin atau kombinasi dua atau tiga jenis antibiotik, dapat menurunkan kos rawatan haiwan ternakan sehingga 30% (Chapman, 2001; Chapman dan Johnson, 2002). Penggunaan sebatian organoarsenik sebagai bahan tambahan dalam makanan haiwan ternakan telah meningkatkan tumbesaran ayam sebanyak 17 hingga 27 % berbanding dengan tumbesaran ayam yang tidak diberi sebatian organoarsenik (Anderson, 1983). Bagaimanapun, penggunaan bahan tambahan di dalam makanan ternakan ayam perlu dihentikan sekurang-kurangnya lima hingga tujuh hari sebelum haiwan disembelih. Ini bertujuan untuk mengurangkan sisa bahan kimia tersebut di dalam tisu haiwan (Calvert, 1974; Crosby, 1991).

Sebatian organoarsenik boleh ditentukan dengan menggunakan beberapa kaedah analisis antaranya adalah kaedah analisis spektrofotometri serapan atom (George *et al.* 1982), polarografi (Watson dan Svehla, 1975a; Andrew dan Geiger, 1981), kromatografi gas (Weston *et al.* 1971), kromatografi cecair (Dean *et al.* 1994; Pergantis *et al.* 1997), elektroforesis kapilari (Greschonig *et al.* 1998), spektrofлуorimetrik (Ruiz *et al.* 2001), kromatografi ion (Jackson dan Bertsch, 2001) dan voltammetri denyut pembeza menggunakan elektrod titisan raksa tergantung bagi sebatian 3-NHPAA (Rahimah Jamaluddin, 1999) serta penggunaan elektrod pasta karbon dan pasta karbon terubah suai sebagai elektrod kerja dalam kaedah voltammetri denyut pembeza bagi kajian sebatian 3-NHPAA dan *p*-ASA (Siti Morin

Sinaga, 2002). Kaedah voltammetri mempunyai beberapa kelebihan, antaranya ialah mudah dikendalikan, masa analisis yang singkat, peralatan yang ringkas, lebih sensitif dan kos peralatan yang lebih murah berbanding dengan peralatan analisis yang lain seperti kromatografi cecair, kromatografi gas dan spektrofotometri serapan atom (Van der Berg, 1994). Elektrod raksa merupakan pilihan yang menarik kerana memiliki voltan lampau hidrogen dalam julat keupayaan katodik dengan permukaan elektrod mudah diperbaharui dan dijanakan semula. Pembangunan kaedah baru yang sensitif dengan kos peralatan yang rendah bagi penentuan sebatian organoarsenik adalah merupakan prioriti yang utama, memandangkan sebahagian daripada sebatian ini juga digunakan sebagai bahan tambahan dalam industri ternakan.

1.2 Arsenik

Arsenik (As) merupakan suatu unsur daripada kumpulan ke V dalam urutan Jadual Berkala Unsur dan dikategorikan sebagai unsur metalloid. Arsenik di dalam sebatianannya memiliki nombor pengoksidaan -3 , 0 , $+3$ dan $+5$ dan wujud dalam bentuk sebatian organik dan tak organik. Arsenik tak organik yang terdiri daripada arsenit (As (III)) dan arsenat (As (V)) merangkumi 70 % jumlah arsenik yang wujud di alam sekitar dan selebihnya merupakan sebatian organoarsenik (Andreae, 1986; Ricci *et al.* 1981). Sebatian organoarsenik yang wujud di alam sekitar, antaranya ialah asid monometilarsonik, asid dimetilarsinik, arsenobetain, arsin, arsenokolin, asid fenilarsonik, asid *para*-arsanilik, asid 4-nitrofenilarsonik, asid 3-nitro-4-hidroksi fenilarsonik, asid *para*-ureidofenilarsonik, asid *orto*-arsanilik dan arsenosugar (arsenoyl riboside) (Gong *et al.* 2002). Penggunaan arsenik dalam bidang farmasi mencapai 2 peratus, dalam penghasilan bahan kimia 5 peratus, dalam industri pembuatan kaca dan tembikar 8 peratus dan dalam industri pengawetan kayu dan bahan kimia untuk pertanian 81 peratus. Penggunaan arsenik dalam bidang pertanian berupa campuran dalam pembuatan bahan racun makhluk perosak (McComish dan Joo, 1988). Kesemua aktiviti tersebut turut menyumbang kehadiran arsenik di alam sekitar, disamping pembentukan arsenik secara semula jadi, seperti letupan gunung berapi dan kebakaran hutan. (Peoples, 1975; Fitzgerald, 1983; Fowler, 1983). Semua sebatian arsenik larut dalam julat tertentu dan kebanyakannya dianggap racun kepada

manusia, kerana itu, pengambilan maksimum arsenik yang di cadangkan oleh WHO mestilah kurang daripada 0.05 mg per kg berat badan (Arnold, 1988). Sementara itu Akta Makanan 1983 dan Peraturan Makanan di Malaysia mensyaratkan bahawa kandungan As dalam makanan yang diperdagangkan mestilah kurang daripada $1 \mu\text{g g}^{-1}$ (Nur Fajar Yanta, 2000).

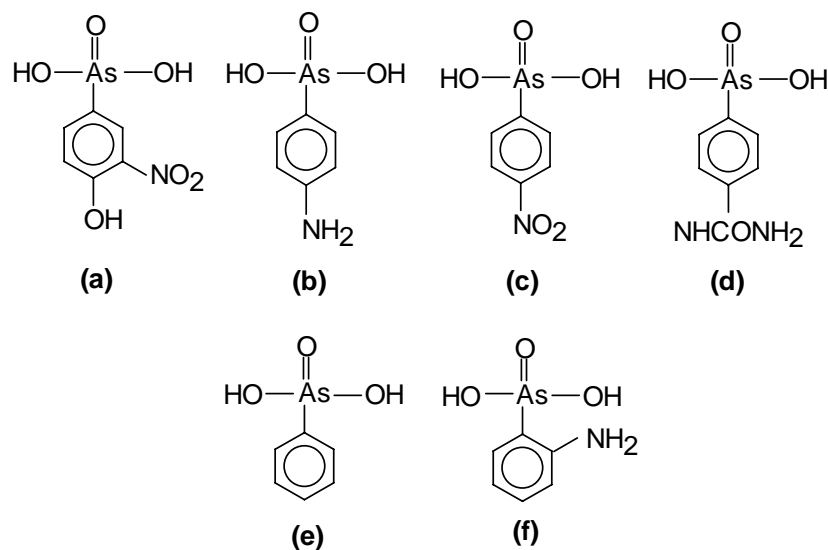
Arsenik tak organik lebih toksik berbanding arsenik dalam bentuk organik. Manakala Arsenik (III) lebih toksik berbanding dengan arsenik (V), hal ini kerana Arsenik (III) bertindak balas dengan kumpulan sulfhidril pada sebatian seperti protein dan enzim dalam badan makhluk hidup (Callahan *et al.* 1979; Subramaniam *et al.* 1984 dan Ronald, 1994). Ketoksikan arsenik boleh menyebabkan penyakit seperti gangguan sistem saraf periferi, gangguan usus, penyakit hati, kekurangan darah, barah paru-paru, barah kulit serta perubahan pada kromosom (Frust, 1983; Aswathanarayana, 1995).

Beberapa kaedah telah digunakan bagi penentuan arsenik tak organik, antaranya kaedah sepektrofotometri serapan atom (Cullen dan Dodd, 1989; Irgolic *et al.* 1983; Brooks *et al.* 1981), kaedah kromatografi cecair prestasi tinggi (Branch *et al.* 1991; Larsen *et al.* 1993; Le *et al.*, 1994) dan kaedah elektroforesis kapilari (Schlegel *et al.* 1996; Greschonig *et al.* 1998). Kaedah analisis elektrokimia juga telah digunakan bagi penentuan arsenik tak organik, antaranya adalah kaedah polarografi denyut pembeza (Henry *et al.* 1979; Henry dan Torpe, 1980) serta kaedah voltammetri perlucutan (Greulach dan Henze, 1995; Zima dan Constant, 1994; Sun *et al.* 1997; Van der Berg, 1991; Ferreira dan Barros, 2002; Rasul *et al.* 2002).

1.3 Sebatian Organoarsenik

Sebatian organoarsenik ditemukan oleh L.C.Cadet de Gassicourt pada tahun 1770 melalui penyulingan campuran arsenik trioksida dan kalium asetat (Andreae, 1986). Hasil yang diperolehi berupa cecair meruap yang mudah terbakar di dalam udara dan mempunyai bau yang kuat yang dikenali sebagai ‘cecair berarsenik Cadet beruap’ (Cadet’s fuming arsenical liquid). Sebatian ini merupakan suatu campuran

yang komponen utamanya ialah $((\text{CH}_3)_2\text{As})_2\text{O}$. Pada masa ini terdapat empat sebatian organoarsenik yang telah diluluskan oleh Pentadbiran Pemakanan dan Dadah (FDA) Amerika Syarikat sebagai bahan tambahan dalam makanan haiwan ternakan iaitu asid 3-nitro-4-hidroksifenilarsonik (3-NHPAA, roksarsona), asid *para*-arsanilik (*p*-ASA), asid 4 hidroksifenilarsonik (4-NPAA, nitarsona) dan asid *para*-ureidofenilarsonik (*p*-UPAA, karbarsona) (Robert, 1975; Andreae, 1986; Pergantis *et al.* 1997b). Sebatian-sebatian ini sangat mudah terkumpul sama ada tanpa perubahan secara kimia atau dalam bentuk terbitan organoarsenik, terutamanya apabila tiada kemusnahan yang berlaku semasa proses metabolisme (Andreae, 1986).



Rajah 1.1: Formula sebatian (a) asid 3-nitro-4-hidroksifenilarsonik (3-NHPAA, roksarsona), (b) asid *p*-arsanilik (*p*-ASA), (c) asid 4-nitrofenilarsonik (4-NPAA, nitarsona) (d) asid *p*-ureidofenilarsonik (*p*-UPAA, karbarsona), (e) asid fenilarsonik (PAA) dan (f) asid *o*-arsanilik (*o*-ASA).

Sebatian organoarsenik yang digunakan dalam kajian ini adalah asid *para*-arsanilik (*p*-ASA), asid 4-nitrofenilarsonik (4-NPAA), asid *para*-ureidofenilarsonik (*p*-UPAA), asid 3-nitro-4-hidroksifenilarsonik (3-NHPAA), asid *orto*-arsanilik (*o*-ASA) dan asid fenilarsonik (PAA) seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1.1. Sebatian 3-NHPAA (a) dan *p*-ASA (b) digunakan dalam industri penternakan sebagai bahan tambahan dalam makanan haiwan yang berfungsi untuk

menggalakkan pertumbuhan dan meningkatkan penghasilan telur (Calvert, 1974). Sebatian 4-NPAA (c) dan *p*-UPAA (d) pula, digunakan dalam industri penternakan untuk mencegah penyakit yang dikenali sebagai *blackhead disease* atau *histomoniasis* pada ayam belanda (Pergantis *et al.* 1997a). Manakala, kedua-dua sebatian asid fenilarsonik (e) dan *o*-ASA (f) merupakan sebatian organoarsenik yang masih belum lagi digunakan dalam industri penternakan.

1.3.1 Asid *para*-arsanilik (*p*-ASA)

Sebatian asid *para*-arsanilik (*p*-ASA) secara fizikal merupakan hablur berwarna putih dengan takat lebur 232 °C, larut dalam air dan stabil, tetapi akan terurai pada suhu yang lebih tinggi. Sebatian ini mempunyai kumpulan berfungsi amino (NH₂) pada kedudukan *para* dengan formula molekul C₆H₈AsNO₃ serta jisim molekul relatifnya adalah 217.06 (Stecher, 1960; Huang *et al.* 2000). Sebatian ini juga dikenali sebagai asid 4-aminofenil arsonik, asid *para*-arsanilik, asid *p*-aminobenzenarsonik dan asid *p*-aminofenilarsonik (*p*-APA). Sebatian *p*-ASA digunakan sebagai bahan tambahan dalam makanan haiwan sama ada dalam bentuk tunggal atau campuran bagi mencegah penyakit koksidiosis pada ayam dan khinzir yang disebabkan oleh *Eimeria Acervulina* (Calvert, 1971; Pergantis *et al.* 1997a; Watson dan Svehla, 1975; Aschbacher dan Feil, 1991). Nilai pK_a bagi *p*-ASA ialah pK_{a1} = 2, pK_{a2} = 4.02 dan pK_{a3} = 8.92 (Maruo, *et al.* 1989). Had maksimum penggunaan asid arsanilik dalam makanan haiwan yang dibenarkan oleh FDA adalah 0.005 – 0.1 % yang setara dengan 45 – 90 g ton⁻¹ (Anderson, 1983). Penambahan *p*-ASA dalam makanan haiwan di bawah had yang dibenarkan tidak akan mengancam kesihatan pengguna tetapi adalah disarankan supaya penggunaan sebatian ini dihentikan sekurang-kurangnya 5 hingga 7 hari sebelum haiwan tersebut disembelih (Holeman, 1997).

1.3.2 Asid 4-Nitrofenilarsonik (4-NPAA)

Sebatian asid 4-nitrofenilarsonik (4-NPAA) secara fizikal merupakan hablur berwarna kuning pucat dan mempunyai formula $C_6H_5AsNO_5$ serta jisim molekul relatifnya adalah 247.04 (Stecher *et al.* 1960). Sebatian ini juga dikenali sebagai asid *p*-nitrobenzenarsonik dan asid 4-nitrobenzenarsonik (Pergantis *et al.* 1997a; Watson dan Svehla, 1975; Andrews dan Geiger, 1981), dan secara komersial ia dikenali dengan nama nitarsona dan histostat (Calvert, 1974). Sebatian 4-NPAA larut dalam air dan digunakan sebagai bahan tambahan dalam makanan haiwan bagi mencegah penyakit yang dikenali sebagai *blackhead disease* atau histomoniasis pada ayam belanda yang disebabkan oleh *Histomonas meleagridis* (Pergantis *et al.* 1997a). Had maksimum penggunaan asid 4-NPAA dalam makanan haiwan yang dibenarkan oleh FDA adalah 0.0188 % yang setara dengan $168.75 \text{ g ton}^{-1}$ (Anderson, 1983).

1.3.3 Asid *para*-Ureidofenilarsonik (*p*-UPAA)

Sebatian asid *para*-ureidofenilarsonik (*p*-UPAA) secara fizikal merupakan hablur berwarna putih dengan takat lebur 174°C dan mempunyai formula $C_7H_9AsN_2O_4$ serta jisim molekul relatifnya adalah 260.07 (Stecher *et al.* 1960). Sebatian ini juga dikenali sebagai, asid 4- karbamilaminofenilarsonik, asid *p*-karbamidobenzenearsonik, asid *p*-ureidobenzenearsonik dan asid 4-ureido fenilarsonik (Wetson *et al.* 1971; Andreae, 1986; Pergantis *et al.* 1997a), dan secara komersial dikenali dengan nama Karbarsona, Amabevan, Ameban, Arsambide, Amibiarson, Aminarsone dan Leucarsonen (Stecher *et al.* 1960). Sebatian *p*-UPAA larut dalam air dan digunakan sebagai bahan tambahan dalam makanan haiwan bagi mencegah penyakit yang dikenali sebagai *blackhead disease* atau *histomoniasis* pada ayam belanda yang disebabkan oleh *Histomonas meleagridis* (Pergantis *et al.* 1997a). Had maksimum penggunaan asid *p*-UPAA dalam makanan haiwan yang dibenarkan oleh FDA adalah 0.025 – 0.038 % atau setara dengan $225 - 337.5 \text{ g ton}^{-1}$ (Anderson, 1983).

1.3.4 Asid 3-Nitro-4-Hidroksifenilarsonik (3-NHPAA)

Asid 3-Nitro-4-hidroksifenilarsonik (3-NHPAA) lebih dikenali dengan nama komersial sebagai Roksarsona, Ristat, Nitro-ten, nitro-10, Reno-sat dan Aklomix-3. Nama lain bagi 3-NHPAA pula adalah asid 4-hidroksi-3-nitrobenzenarsonik, asid 3-nitro-4- hidroksibenzenarsonik, asid 2-nitro-1-hidroksi-benzen-4-arsonik, 4-hidroksi-3-nitrofenilarsonik (Calvert, 1974; Andrews dan Geiger, 1981; Pergantis *et al.* 1997a). Sebatian ini mempunyai jisim molekul relatif 263.04 yang secara fizikal berbentuk hablur berwarna kuning pucat dengan formula kimia $C_6H_6AsNO_6$ dan takat lebur melebihi $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Calvert, 1974; Stecher, 1960; Pergantis *et al.* 1997a). Sebatian 3-NHPAA digunakan sebagai bahan tambahan dalam makanan haiwan ternakan sebagai penggalak pertumbuhan ternakan ayam dan mencegah penyakit koksidiosis yang disebabkan oleh *Eimeria tenella*, *Eimeria acervulina*, *Eimeria necatrix*, *Eimeriamaxima*, dan *Eimeria brunetti* (Calvert, 1974; Crosby, 1991; Pergantis *et al.* 1997a). Had maksimum penggunaan asid 3-NHPAA dalam makanan haiwan yang dibenarkan oleh FDA adalah 0.003 - 0.005 % ($22.5 - 45.0\text{ g ton}^{-1}$) dan dalam otot daging ayam segar ialah 0.5 ppm (Anderson, 1983; Lyne dan Lott, 1984). Penggunaan sebatian ini bersama dengan antibiotik *basitrasin* (BAC) dan antibiotik ionofore *salinomisin* (SAL) dalam industri ternakan di USA masih diteruskan hingga ke hari ini (Chapman, 2001; Chapman dan Johnson, 2002).

1.3.5 Asid *orto*-arsanilik (*o*-ASA)

Sebatian asid *orto*-arsanilik (*o*-ASA) secara fizikal merupakan hablur berwarna putih, mempunyai kumpulan berfungsi amino (NH_2) pada kedudukan *orto* dengan formula molekul $C_6H_8AsNO_3$ dan jisim molekul relatif adalah 217.06 (Stecher, 1960). Sebatian ini juga dikenali sebagai asid 4-aminofenil arsonik, asid *o*-aminobenzenarsonik, asid *o*-aminofenilarsonik (*o*-APA) dan asid *orto*-arsanilik. (Andrews dan Geiger, 1981). Nilai pK_a bagi sebatian *o*-ASA ialah $pK_{a1} = 2$, $pK_{a2} = 3.77$ dan $pK_{a3} = 8.66$ (Maruo *et al.* 1989).

1.3.6 Asid Fenilarsonik (PAA)

Asid fenilarsonik (PAA) merupakan sebatian organoarsenik dengan asid arsonik yang terdiri daripada arsenik bervalensi +5 atau arsenik (V), terikat pada gelang benzena. Hal ini mengurangkan ketoksikan sebatian fenilarsonik berbanding dengan arsenik tak organik. Sebatian ini tidak memiliki kumpulan penukar ganti dan secara fizikal berbentuk hablur berwarna putih dan mempunyai jisim molekul relatif $202.04 \text{ g mol}^{-1}$ dengan formula kimia $\text{C}_6\text{H}_7\text{AsO}_3$ (Stecher, 1960). Li *et al.* (2003), telah mengkaji bahawa kumpulan asid fenilarsonik dalam bahagian sebatian organik (2-triklorometil-4-[4'-(4''-fenilazo) asid fenilarsonik] aminoquinazolina dan 2-metiltio-4-(2'-asid fenilarsonik) amino pirimidina berpotensi sebagai aktiviti antileukimia.

1.4 Kaedah Penentuan Sebatian Organoarsenik

Terdapat pelbagai kaedah analisis yang dapat digunakan bagi pemisahan dan penentuan sebatian organoarsenik. Antara kaedah yang telah digunakan ialah kromatografi, spektrofotometri dan elektroforesis kapilari (CE). Selain itu kaedah polarografi denyut pembeza dengan menggunakan elektrod titisan raksa dan kaedah voltammetri denyut pembeza menggunakan elektrod karbon pasta serta karbon pasta terubahsuai telah pula digunakan. Walau bagaimanapun, sesetengah kaedah analisis ini hanya dapat digunakan ke atas sebatian yang spesifik sahaja dan tidak dapat mengesan sebatian yang lain serta masing-masing kaedah mempunyai kelebihan dan kekurangan. Ringkasan penggunaan kaedah analisis bagi penentuan keenam-enam sebatian organoarsenik, iaitu: PAA, *p*-ASA, *o*-ASA, 4-NPAA, 3-NHPAA dan *p*-UPAA diberikan dalam LAMPIRAN A.

1.4.1 Kaedah Kromatografi Cecair

Kromatografi cecair prestasi tinggi (HPLC) merupakan kaedah yang paling banyak digunakan untuk memisahkan sebatian organoarsenik. Maruo *et al.* (1989) telah menggunakan kaedah HPLC bagi memisahkan tiga sebatian organoarsenik iaitu asid *para*-arsanilik (*p*-ASA), asid *orto*-arsanilik (*o*-ASA) dan asid *orto*-nitrofenilarsonik (*o*-NPAA). Penimbal fosfat 5 mM pada pH 3.8 telah dipilih sebagai larutan pengelusi, dimana turus yang digunakan bersaiz 200 mm dengan diameter 0.5 mm. Pemisahan sebatian kajian memerlukan masa 40 minit dan pengesanan ultra lembayung (UV) pada panjang gelombang 210 nm telah digunakan untuk mengesan masing-masing sebatian. Had pengesanan yang diperolehi dengan merujuk kepada graf tentukan piawai masing-masing bagi sebatian *p*-ASA, *o*-ASA dan *o*-NPAA adalah sebesar 0.06, 0.07, 0.08 ppm atau 2.8×10^{-7} , 3.2×10^{-7} , dan 3.2×10^{-7} M. Kumpulan penyelidik yang lain (Croteau *et al.* 1994) telah menggunakan kaedah HPLC bagi mengesan kandungan 3-NHPAA pada ketiga-tiga ekstrak sampel (yang dilakukan dengan menggunakan ketuhar mikro-gelombang dalam pelarut campuran asid asetik glasial-etanol) tisu otot, buah pinggang dan hati haiwan ternakan, dimana hasil yang diperolehi sebagai arsenik jumlah masing-masing adalah 0.5, 0.5 dan 2.0 ppm atau 6.7×10^{-6} , 6.7×10^{-6} dan 2.7×10^{-5} M. Selanjutnya, Dean *et al.* (1994), juga telah melaporkan hasil kajian bagi penentuan Roksarsona (3-NHPAA) di dalam tisu ayam menggunakan kaedah kromatografi cecair berprestasi tinggi plasma berganding secara aruhan-spektrometri jisim (HPLC-ICP-MS). Pengekstrakan sampel dilakukan dengan kaedah penghadaman enzimolisis tripsin pada pH 8 dan dilakukan pemisahan melalui kromatografi turus penukar anion pada pH 4 hingga 5. Kaedah ini memberikan had pengesanan 0.025 ppm atau 1×10^{-7} M dengan perolehan semula mencapai 85 hingga 103 %.

Kajian dengan menggunakan kombinasi beberapa kaedah bagi pemisahan dan penentuan sebatian organoarsenik sebagai bahan tambahan dalam makanan haiwan ternakan juga telah dilaporkan oleh Pergantis dan rakan-rakan. Antara kombinasi kaedah yang digunakan adalah: kaedah kromatografi cecair berprestasi tinggi plasma berganding secara aruhan-spektrometri jisim (HPLC-ICP-MS) digunakan bagi pemisahan dan penentuan ketiga-tiga sebatian *p*-ASA, 3-NHPAA, dan 4-NPAA (Pergantis *et al.* 1995). Didapati bahawa kaedah yang dibina dapat menjimatkan

penggunaan kuantiti sampel ($\leq 1 \mu\text{L}$). Seterusnya pemisahan dan penentuan sebatian 3-NHPAA, *p*-ASA, *p*-UPAA dan 4-NPAA juga dilakukan dengan menggunakan kaedah mikro-HPLC yang bertujuan untuk membandingkannya dengan kaedah HPLC konvensional. Pelbagai pengesan telah digunakan, seperti spektrofotometri serapan atom elektrotermal (ET-AAS), spektrometri jisim semburan terma (TSP-MS), spektrometri jisim suntikan cecair secara terus (DLI-MS) spektrometri jisim aliran berterusan (LSI-MS). Didapati bahawa dengan menggunakan pengesan spektrometri jisim suntikan cecair secara terus (DLI-MS) dan spektrometri jisim aliran berterusan (LSI-MS) memberikan hasil dengan kepekasaan yang tinggi dan lebih selektif berbanding dengan menggunakan pengesan yang lainnya (Pergantis *et al.* 1997a). Selanjutnya kaedah kromatografi cecair berprestasi tinggi mikrobor berganding dengan spektrometri jisim plasma secara aruhan ($\mu\text{HPLC-ICP-MS}$) digunakan bagi penentuan sebatian 3-NHPAA, *p*-ASA, 4-NPAA, 4-HPAA dan arsenik tak organik (arsenit dan arsenat). Pemisahan dilakukan menggunakan kromatografi cecair fasa terbalik (RP-HPLC). Dengan fasa bergerak yang terdiri daripada campuran asid trifluoroasetik (TFA) 0.1 % dengan metanol (5 - 15 %) v/v. Had pengesanan yang diperolehi bagi masing-masing sebatian *p*-ASA, 4-HPAA, 3-NHPAA dan 4-NPAA adalah 0.10, 0.10, 0.12, 0.26 ppm atau 4.6×10^{-7} , 4.9×10^{-7} , 4.6×10^{-7} dan 1.1×10^{-6} M. (Pergantis *et al.* 1997b).

Satu lagi kajian telah dilakukan oleh Pergantis *et al* (1979c), iaitu terhadap sepuluh sebatian organoarsenik, termasuklah sebatian 3-NHPAA, *p*-ASA, *p*-UPAA dan 4-NPAA. Analisis dilakukan dengan menggunakan kaedah kromatografi cecair berprestasi tinggi mikrobor berganding dengan spektroskopi jisim elektrosemburan ($\mu\text{HPLC-ES-MS}$). Penggunaan pengionan elektrosemburan (ES) pula adalah untuk pencirian struktur sebatian organoarsenik. Kajian lainnya, iaitu pemisahan sebatian organoarsenik dengan kaedah HPLC-ICP-MS, sesuai dilakukan pada pH 6 dengan kadar aliran 0.7 mL min^{-1} dan diperolehi masa pemisahan bagi sebatian ini kurang daripada 2 minit. Hasil kajian ini telah dilaporkan oleh, Wangkarn dan Pergantis (2000). Manakala Jaafar (2001) telah melaporkan kajian penentuan sebatian 3-NHPAA, *p*-ASA, PAA dan *o*-ASA dengan menggunakan kaedah kromatografi cecair berprestasi tinggi-pasangan ion (HPLC-IP) dengan pengesan ultra-lembayung (UV). Pemisahan dilakukan menggunakan turus oktadesilsilika pada pH 5.9 di mana asid

malonik 5 mM telah digunakan bagi pengawalan nilai pH pada fasa bergerak dengan larutan tetrabutylammonium klorida 5 mM sebagai reagen pasangan ion (IP).

1.4.2 Kaedah Kromatografi Ion

Sebatian 3-NHPAA, *p*-ASA, DMA, MMA, As(III) dan As(V) telah dianalisis menggunakan kaedah kromatografi ion bergandingan spektrometri jisim secara aruhan (IC-ICP-MS) (Jackson dan Bertsch, 2001). Pemisahan sebatian dilakukan dengan menggunakan 3 jenis turus yang berbeza, iaitu turus Dionex AS 14, Dionex AS 16 dan Dionex AS 7 dengan larutan pengelusi masing-masing PO_4^{3-} , OH^- serta HNO_3 . Had pengesanan bagi masing-masing sebatian tersebut adalah kurang daripada $0.05 \mu\text{g L}^{-1}$. Hasil kajian ini menunjukkan bahawa roksarsona merupakan spesies arsenik yang paling banyak ditemui melalui pengekstrakan sampel air industri peternakan.

1.4.3 Kaedah Kromatografi Gas

Weston *et al.* (1971), melaporkan kajian bagi penentuan sebatian *p*-ASA dan *p*-UPAA yang terdapat di dalam makanan haiwan ternakan menggunakan kaedah kromatografi gas dengan pengesanan pengionan nyala. Kaedah ini tidak dapat mengesan sebatian *p*-UPAA secara langsung, kerana sebatian tersebut mengandungi kumpulan asid amino bebas. Sebatian ini perlu dihidrolisis terlebih dahulu dengan natrium hidroksida menjadi asid arsanilik. Selanjutnya kedua-dua sebatian ini perlu diturunkan kepada anilina dengan menggunakan aloi nikel-aluminium (42:58 w/w). Anilina yang terhasil diekstrak dan disuling dengan penyulingan wap dan seterusnya ditentukan dengan kromatografi gas dengan pengesanan pengionan nyala. Selain itu kaedah ini tidak dapat memisahkan antara *p*-ASA dan *p*-UPAA serta tidak sesuai digunakan bagi menganalisis sebatian organoarsenik yang mengandungi kumpulan nitro. Kajian menggunakan kaedah kromatografi gas dengan pengesanan penangkapan elektron (GC-ECD) bagi penentuan sebatian fenilarsonik juga telah dilaporkan (Haas

et al. 1998). Sebatian fenilarsonik ditindakbalaskan dengan merkaptan untuk menghasilkan sebatian terbitan yang lebih sensitif terhadap GC-ECD.

1.4.4 Kaedah Spektrofotometri

Analytical Methods Committee (1971), telah melaporkan kajian penentuan sebatian *p*-UPAA. Sebatian ini terlebih dahulu dihidrolisis dengan menggunakan natrium hidroksida menjadi asid arsanilik. Asid arsanilik yang terbentuk ditindakbalaskan dengan natrium nitrit dalam asid hidroklorik dan seterusnya digandingkan dengan N-1-naftilendiamina dihidroklorida menghasilkan warna kuning. Sampel berwarna yang terbentuk ditentukan dengan spektrometer pada panjang gelombang 542 nm dan diperolehi pengembalian semula sebanyak 90 hingga 93 peratus. Weshaw *et al.* (2003), telah menggunakan kaedah spektrofotometri jisim bagi mengidentifikasi 3-amino-4-hidroksifenil arsonik asid (3-amino-HPAA) yang merupakan salah satu hasil degradasi daripada 3-NHPAA. Kajian dilakukan melalui larutan berwarna merah hasil tindak balas 3-amino-4-NHPAA dengan tanah liat smektita.

1.4.5 Kaedah Spektrofotometri Serapan Atom

Kaedah spektrofotometri serapan atom relau grafit telah digunakan oleh sekumpulan penyelidik (George *et al.* 1982) bagi penentuan sebatian 3-NHPAA di dalam sampel makanan ternakan yang diekstrak dengan ammonium karbonat 1.0 %. Mereka mendapati bahawa kepekatan arsenik sangat rendah dapat dikesan iaitu sehingga 0.20 ppb dengan nilai perolehan semula 100.4 peratus dan sisihan piawai relatif (% RSD) 4.1 peratus. Begitu pula, sekumpulan penyelidik lain (Frahm *et al.* 1975) juga telah menggunakan kaedah spektrofotometri serapan atom dengan nyala gas asetilen dan lampu elektrod arsenik sebagai sumber elektroterma bagi penentuan sebatian 3-NHPAA dalam sampel kajian. Mereka mendapati bahawa julat perolehan

semula adalah 99.7 hingga 100.4 peratus dengan julat pekali variasi di antara 0.35 hingga 0.63 peratus.

1.4.6 Kaedah Spektrofluorometri

Sebatian arsanilik asid (*p*-ASA) telah ditentukan menggunakan kaedah spektrofluorometrik–suntikan-aliran dan cerakinan dilakukan berdasarkan penguraian asid arsanilik dalam peroxydisulfat di bawah sinaran cahaya ultra-lembayung (UV). Tindak balas arsenat dengan molibdat dalam asid nitrit menghasilkan asid arsenomolibdik, iaitu sebatian yang mengoksidakan tiamina menjadi tiokrom. Seterusnya pengesanan analit dilakukan menggunakan sistem spektrofluorometrik pada panjang gelombang pendarflour 440 nm dan pengujaan 375 nm. Had pengesanan yang diperolehi melalui kaedah ini mencapai $0.01 \mu\text{g mL}^{-1}$ atau $5 \times 10^{-8} \text{ M}$ (Ruiz *et al.* 2002).

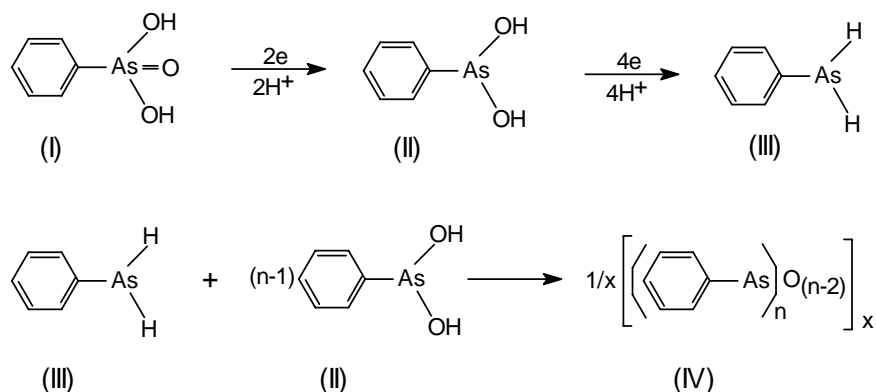
1.4.7 Kaedah Elektroforesis Kapilari

Kaedah elektroforesis kapilari (CE) telah digunakan oleh Greschonig *et al.*, (1998) bagi penentuan dan pemisahan sebatian asid *p*-aminofenilarsonik (*p*-ASA), asid fenilarsonik (PAA), asid dimetilarsonik (DMA), asid monometilarsinik (MMA) serta Pemisahan dilakukan menggunakan kapilari silika dengan pengesanan ultra lembayung (UV) pada panjang gelombang 200 nm. Larutan elektrolit penyokong yang digunakan adalah larutan fosfat 15 mM yang mengandungi natrium dodeksilsulfonat 10 mM pada pH 6.5. Begitu pula, sekumpulan penyelidik lain (Sun *et al.*, 2002) juga menggunakan kaedah CE bagi penentuan dan pemisahan arsenit (As (III)) dan arsenat (As (V)) serta sebatian asid monometilarsinik (MMA), asid dimetilarsonik (DMA), asid *p*-aminofenilarsonik (*p*-ASA), asid 3-nitro-4-hidroksifenilarsonik, asid 4-nitro-fenilarsonik, asid fenilarsonik (PAA) dan fenilarsin oksida (PAO). Pemisahan dilakukan pada panjang gelombang 192 nm dengan menggunakan kapilari silika dan buffer 20 mM $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ pH 10.0 sebagai

larutan elektrolit penyokong. Penyalutan kapilari silika secara dinamik telah dilakukan menggunakan poli diallyldimetil ammonium klorida (PDDAC). Had pengesanan yang diperolehi bagi masing-masing sebatian adalah 1.62, 6.22, 1.45, 1.83, 0.34, 0.40, 0.40, 0.18 dan 0.30 ppm dengan perolehan semula dalam julat 78.8 – 108.3 %.

1.4.8 Kaedah Elektrokimia

Kajian elektrokimia sebatian organoarsenik dengan menggunakan kaedah polarografi telah bermula pada 1975 oleh Watson dan Svehla. Kajian ini terbahagi kepada tiga bahagian. Dalam bahagian pertama (Watson dan Svehla, 1975a) menggunakan kaedah polarografi bagi penentuan dua belas sebatian asid arsonik. Antara sebatian organoarsenik yang dikaji ialah 3-NHPAA, *p*-ASA dan 4-NPAA. Mereka mendapati kajian sesuai dilakukan di dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M pada pH 1.0. Polarogram bagi penentuan sebatian 3-NHPAA pada julat kepekatan 1×10^{-5} M hingga 1×10^{-3} M menunjukkan dua puncak penurunan pada kedudukan keupayaan -0.10 V dan -1.00 V (terhadap Elektrod Kalomel Tepu (SCE)) yang dikenal pasti sebagai puncak kumpulan nitro dan asid arsonik. Mereka juga mendapati bahawa sebatian fenilarsonik mempunyai mekanisme tindak balas penurunan yang kompleks. Mekanisma penurunan asid arsonik yang dicadangkan adalah seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1.2. Mekanisma tindak balas penurunan sebatian asid arsonik telah dikaji menggunakan kaedah mikrokoulometri, untuk mengetahui bilangan elektron yang terlibat. Pada peringkat awal tindak balas, asid fenilarsonik (I) terturun kepada fenilarsin oksida (II) yang melibatkan dua elektron dan seterusnya memerlukan empat elektron untuk terturun kepada fenilarsin (III). Selanjutnya fenil arsin (III) yang terbentuk akan bertindak balas dengan fenilarsin oksida (II) dan menghasilkan arsenobenzena (IV) di mana nilai *n* bergantung kepada keadaan tindak balas yang sebenar bagi sebatian asid arsonik aromatik.



Rajah 1.2: Mekanisma tindak balas penurunan bagi kumpulan asid arsonik (Watson dan Svehla, 1975a).

Dalam bahagian kedua kajian mereka, Watson dan Svehla, (1975b) telah mengkaji perlakuan sebatian fenilarsin oksida. Mereka mendapati dua puncak penurunan dalam media berasid pada $\text{pH} < 2.0$ dengan julat kepekatan 1×10^{-5} M hingga 1×10^{-4} M. Puncak-puncak tersebut masing-masing merupakan penurunan dalam bentuk monomer dan polimer daripada sebatian fenilarsin oksida di dalam larutan. Perbandingan ketinggian arus puncak bagi kedua-dua puncak tersebut ialah 3 : 2. Kehadiran anion-anion, seperti Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{2-} dan COOH^- didapati tidak mengganggu penentuan puncak penurunan sebatian fenilarsin oksida.

Selanjutnya dalam bahagian ketiga Watson dan Svehla, (1975c), telah melakukan kajian penentuan sebatian trifenilarsin oksida. Hasil yang diperolehi pada julat kepekatan 2×10^{-4} M hingga 1×10^{-3} M, menunjukkan satu puncak penurunan di dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M yang mengandungi 0.01 % Triton X-100. Mereka juga mendapati bahawa proses penurunan yang terjadi bergantung kepada nilai pH . Berdasarkan kepada kajian menggunakan alat mikrokoulometri, didapati bahawa tindak balas penurunan sebatian trifenilarsin oksida menghasilkan sebatian trifenilarsin yang melibatkan satu elektron. Secara kuantitatif, sebatian ini dapat ditentukan dengan kehadiran trifenilarsin menggunakan kaedah polarografi.

Kajian yang dilakukan oleh Andrew dan Geiger (1981), merupakan penyelidikan bagi penentuan sebatian asid benzenearsonik menggunakan kaedah polarografi. Larutan elektrolit penyokong yang digunakan ialah HCl - NaCl dan

penimbal Britton-Robinson (BR) 0.04 M. Hasil kajian menunjukkan bahawa penentuan asid benzenearsonik sesuai dilakukan dalam larutan yang berasid. Didapati juga bahawa asid benzenearsonik mempunyai mekanisma elektrod yang kompleks iaitu tidak hanya tergantung kepada pH dan kepekatan tetapi turut melibatkan pembentukan film atau lapisan terjerap pada permukaan elektrod. Kajian bagi penentuan asid 3-NHPAA dan 4-NPAA pada pH 1.0 mendapati dua puncak penurunan daripada kumpulan nitro dan asid arsonik masing-masing pada kedudukan keupayaan -0.10 V dan -1.10 V terhadap Elektrod Kalomel Tepu (SCE) pada julat kepekatan 1×10^{-6} M hingga 1×10^{-4} M.

Rahimah Jamaluddin (1999) telah melakukan kajian bagi penentuan sebatian 3-NHPAA dengan kaedah voltammetri berkitar, voltammetri denyut pembeza (DPV) dan voltammetri perlucutan anod denyut pembeza menggunakan elektrod titisan raksa tergantung dalam larutan elektrolit penyokong HCl 0.1 M. Daripada hasil kajian pada pH 1.0 diperolehi dua puncak penurunan, iaitu puncak kumpulan nitro dan asid arsonik masing-masing pada kedudukan keupayaan -0.01 V dan -1.00 V (terhadap Ag/AgCl (3.0 M KCl)) dan had pengesanan yang diperolehi bagi sebatian 3-NHPAA ialah 3.29×10^{-8} M.

Siti Morin Sinaga (2002), telah menjalankan kajian penentuan sebatian 3-NHPAA dan *p*-ASA dengan kaedah voltammetri berkitar (CV) dan voltammetri denyut pembeza (DPV) menggunakan elektrod pasta karbon dan pasta karbon terubahsuai. Hasil kajian bagi sebatian 3-NHPAA dengan kaedah CV imbasan katodik mendapati satu puncak penurunan tidak berbalik yang dikenal pasti sebagai puncak penurunan kumpulan nitro. Dengan voltammetri berkitar imbasan anodik, telah diperolehi satu puncak pengoksidaan tidak berbalik daripada kumpulan hidroksil. Dengan menggunakan elektrod pasta karbon, arus puncak maksimum di dalam larutan penimbal BR pada pH 4.0 telah diperolehi. Beliau juga mendapati bahawa resin penukar anion Amberlite LA2 merupakan bahan pengubah suai elektrod yang paling sesuai dan nilai pH 3.0 merupakan pH optimum bagi kaedah DPV. Had pengesanan yang diperolehi dengan menggunakan elektrod ini ialah 5×10^{-8} M. Bagi sebatian *p*-ASA menggunakan kaedah CV didapati satu puncak pengoksidaan yang dikenal pasti sebagai puncak pengoksidaan kumpulan amina. Ketinggian arus puncak maksimum diperolehi di dalam larutan penimbal BR pada

pH 7.0 dengan menggunakan kaedah DPV. Resin penukar anion Zerolit merupakan bahan pengubah suai elektrod yang paling sesuai bagi *p*-ASA dengan memberikan had pengesanan 5.46×10^{-8} M.

1.5 Kaedah Voltammetri

Voltammetri merupakan kaedah elektroanalisis di mana maklumat berkenaan analit diterbitkan melalui pengukuran arus sebagai fungsi keupayaan yang dikenakan kepada elektrod dalam keadaan yang mendorong pengutuban elektrod kerja (Skoog, *et al.* 1996). Sejarah awal perkembangan kaedah voltammetri bermula daripada perkembangan kaedah polarografi yang dipelopori oleh seorang ahli kimia yang berasal dari Republik Czech bernama Jaroslav Heyrovsky pada tahun 1922. Dengan penemuan ini beliau telah dianugerahi hadiah Nobel pada tahun 1959 (Heyrovsky dan Kuta, 1966). Perbezaan utama antara kaedah polarografi dan voltammetri ialah pada elektrod kerja. Kaedah polarografi menggunakan elektrod titisan raksa (DME) yang membentuk permukaan elektrod baru bagi setiap titisan raksa, manakala voltammetri menggunakan elektrod titisan raksa tergantung (HMDE) atau elektrod pepejal lain seperti platinum dan karbon sebagai elektrod kerja.

Dalam kaedah polarografi perbezaan diantara arus dan keupayaan secara berterusan, yang diukur terhadap elektrod rujukan seperti argentum-argentum klorida (Ag/AgCl) atau elektrod kalomel tepu (SCE) akan menghasilkan polarogram yang mempunyai bentuk sigmoid *i*-*E*. Pada keadaan yang maksimum (*plateau*), sebarang analit yang sampai ke permukaan elektrod akan serta merta mengalami tindak balas perpindahan elektron dan ketika itu kadar maksimum pembauran akan tercapai (Wang, 1994). Maklumat kuantitatif dan kualitatif tindak balas yang berlaku boleh diperolehi daripada keluk yang terhasil. Nilai arus menghad iaitu arus yang terbit daripada keterbatasan kadar pengangkutan analit daripada larutan pukal ke permukaan elektrod adalah berkadaran dengan kepekatan analit di dalam larutan pukal dan nilai keupayaan setengah gelombang ($E_{1/2}$) merupakan ciri bagi spesies yang mengalami tindak balas redoks. Dalam kaedah polarografi, arus menghad dikenali sebagai arus resapan, kerana analit diangkut daripada pukal larutan ke

permukaan elektrod melalui proses resapan. Arus resapan ini merupakan perbezaan nilai diantara arus menghad dengan arus baki. Arus menghad berkadar dengan kepekatan analit melalui persamaan Ilkovic (Wang, 1994; Erwing, 1997; Harvey, 2000) menurut Pers. (1.1) iaitu:

$$i_d = 708nCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6} \quad \text{Pers. (1.1)}$$

Di mana : i_d = arus menghad (μA)
 n = bilangan elektron
 C = kepekatan analit (mM)
 D = pekali peresapan ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
 m = kadar aliran merkuri (mg s^{-1})
 t = masa titisan (s)

Persamaan Ilkovic di atas turut menerangkan kesan ciri-ciri elektrod titisan terhadap arus resapan. Arus mencas menghadkan kepekaan kaedah polarografi arus terus kepada julat kepekatan $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ hingga $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ (Wang, 1994). Melalui penggunaan kaedah polarografi denyut pembeza (DPP) pengesanan suatu spesies boleh mencapai hingga ke tahap bahagian per billion (ppb). Ini kerana mod denyut pembeza adalah disebabkan oleh siri kadar kenaikan arus faraday melebihi arus bukan faraday (arus mencas).

Kaedah voltammetri boleh digunakan untuk mengkaji kepekatan analit menerusi perkaitan arus-keupayaan di dalam sel elektrokimia. Kaedah ini boleh digunakan bagi penentuan spesies tak organik dan spesies organik di mana molekul atau ionnya boleh mengalami penurunan atau pengoksidaan dalam berbagai media dan melalui proses penyerapan pada permukaan elektrod. Proses penurunan berlaku apabila keupayaan elektrod diubah ke arah lebih negatif manakala proses pengoksidaan berlaku apabila keupayaan elektrod diubah ke arah keupayaan lebih positif dan keupayaan yang dikenakan menggalakkan terjadinya pengutupan elektrod kerja. Kelebihan kaedah voltammetri antara lain ialah masa analisis yang singkat, penentuan serentak beberapa analit dapat dilakukan dalam satu imbasan, mudah digunakan, tidak memerlukan ruangan yang khusus dan kos peralatan lebih murah

berbanding dengan peralatan analisis yang lainnya seperti kromatografi cecair dan kromatografi cecair prestasi tinggi.

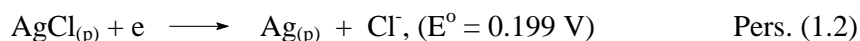
Terdapat beberapa kaedah voltammetri seperti voltammetri sapuan linear (LSV), voltammetri berkisar (CV), voltammetri denyut pembeza (DPV), voltammetri perlucutan anodik (ASV), dan voltammetri perlucutan katodik (CSV).

1.5.1 Sistem Tiga Elektrod

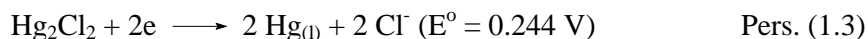
Secara umumnya kaedah voltammetri berfungsi dengan sistem tiga elektrod iaitu elektrod kerja, elektrod rujukan dan elektrod pelengkap yang direndamkan dalam larutan elektrolit penyokong di dalam sel voltammetri (Heyrovsky dan Kuta, 1996). Elektrod kerja adalah elektrod di mana tindak balas diharapkan berlaku dan menyebabkan spesies kimia (analit) yang hadir di dalam larutan akan mengalami pengoksidaan atau penurunan. Ciri utama elektrod kerja ialah luas permukaan yang kecil, nilai rintangan yang rendah dan permukaan yang boleh dijana semula (Wang, 1994; Harvey, 2000). Terdapat dua jenis elektrod kerja yang umum digunakan iaitu elektrod raksa dan elektrod pepejal. Elektrod raksa pula terdiri dari tiga jenis, iaitu: elektrod titisan raksa (DME) elektrod titisan raksa statik (SMDE) dan elektrod titisan raksa tergantung (HMDE). Elektrod raksa yang biasa digunakan ialah elektrod titisan raksa tergantung (HMDE) kerana permukaannya boleh diperbaharui secara automatik setiap kali sebelum keupayaan dikenakan

Elektrod rujukan ialah elektrod yang mempunyai nilai keupayaan yang tetap serta stabil terhadap perubahan kandungan larutan. Bagi tujuan eksperimen voltammetri, keupayaan elektrod kerja diukur relatif terhadap elektrod rujukan tersebut. Sebagai contoh, dua elektrod rujukan yang biasa digunakan adalah:

- (A). Elektrod argentum-argentum klorida (Ag/AgCl) dalam KCl 3.0 M dengan tindak balas menurut Pers. (1.2):



- (B). Elektrod kalomel tepu (SCE) dalam KCl tepu dengan tindak balas menurut Pers. (1.3):



Penggunaan larutan KCl untuk menjaga agar kepekatan klorida dan kedudukan keupayaan adalah tetap (Amatore, 1990; Gosser, 1994).

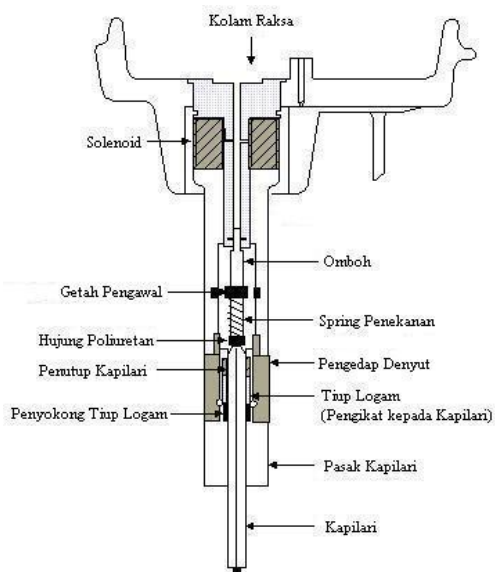
Elektrod pelengkap berfungsi untuk mengkonduksikan arus elektrik daripada sumber arus ke elektrod kerja melalui larutan elektrolit penyokong. Ini bertujuan menstabilkan keupayaan elektrod rujukan dan dalam masa yang sama elektrod pelengkap sendiri tidak mengambil bahagian dalam penentuan analit. Elektrod pelengkap biasanya disediakan daripada platinum, rod grafit atau dawai grafit yang digelung. Dengan ini, arus tidak mengalir melalui elektrod rujukan dan mengelakkan elektrod tersebut mengalami perubahan keupayaan (Kennedy, 1990; Skoog *et al.* 1996).

Dalam kaedah voltammetri, terdapat tiga mod laluan untuk spesies elektroaktif sampai ke permukaan elektrod, iaitu penghijrahan, perolakan dan peresapan (Wang, 1994, Skoog *et al.* 1996). Penghijrahan merupakan pergerakan analit bercas yang disebabkan oleh daya medan elektrik. Perolakan adalah pergerakan analit ke permukaan elektrod melalui cara pergerakan fizik pukal seperti cerun ketumpatan larutan dan pengadukan. Peresapan pula ialah pemindahan analit yang disebabkan oleh perbezaan kepekatan analit di antara lapisan tipis cecair di permukaan elektrod dengan pukal larutan (Wang, 1994). Dalam kaedah voltammetri analit hanya dibenarkan bergerak ke permukaan elektrod melalui proses resapan sahaja. Oleh itu kesan arus penghijrahan diminimumkan dengan penggunaan elektrolit penyokong yang terdiri daripada larutan elektrolit dengan kepekatan melebihi 50-100 kali ganda daripada kepekatan analit (Skoog *et al.* 1996). Ini bertujuan untuk meningkatkan kekonduksian arus elektrik di dalam larutan supaya pecahan arus yang dibawa oleh ion analit menghampiri sifar dan sekaligus mengurangkan kesan arus penghijrahan terhadap pergerakannya ke permukaan elektrod.

1.5.2 Elektrod Titisan Raksa Tergantung (HMDE)

Elektrod titisan raksa tergantung (HMDE) merupakan elektrod kerja yang paling popular dalam kaedah voltammetri berkitar dan voltammetri denyut pembeza kerana memberikan arus baki yang rendah dan julat keupayaan katodik yang lebar (Wang, 1994). Raksa mempunyai beberapa kelebihan sebagai elektrod kerja kerana memiliki voltan lampau hidrogen dalam julat keupayaan katodik. Sebagai contoh, julat keupayaannya dalam elektrolit akueus (1 M KCl) melawan SCE pada 25 °C adalah dari = 0.2 V hingga -1.8 V. Namun demikian, kelemahan utama elektrod merkuri sebagai elektrod kerja adalah disebabkan julat anodik yang terhad, kerana merkuri teroksida pada keupayaan +0.3 V melawan SCE (Bard, 1991; Fifield, 1995 dan Harvey, 2000).

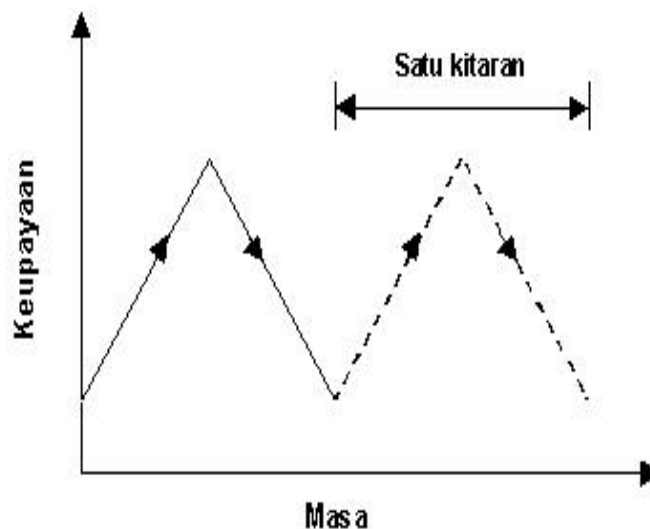
Rajah 1.3, menunjukkan contoh elektrod raksa (EG & G Princeton Applied Research, 1984), yang dapat beroperasi sebagai elektrod titisan raksa (DME) dan elektrod titisan raksa tergantung (HMDE). Raksa diletakkan dalam kolam yang berlapis plastik di bahagian atas kapilari. Komponen elektrod yang terdiri dari omboh, spring penekanan yang hujungnya bersalut poliuretan berfungsi untuk menutup kapilari (\varnothing 0.15 mm) bagi menahan aliran raksa. Pada masa tertentu signal dari sistem kawalan mengangkat omboh bagi mengaktifkan solenoid. Setelah denyutan 50, 100 atau 200 ms injap akan tertutup menyebabkan titisan raksa bersaiz besar terbentuk dengan cepat. Saiz titisan raksa adalah berkadaran dengan denyut yang digunakan. Sistem ini mempunyai kelebihan dimana titisan raksa bersaiz besar terbentuk dengan cepat. Pengukuran arus ditangguhkan sehingga luas permukaan elektrod menjadi stabil dan tetap.



Rajah 1.3: Pandangan melintang dari elektrod raksa komersil (EG&G Princeton Applied Research, (1984).

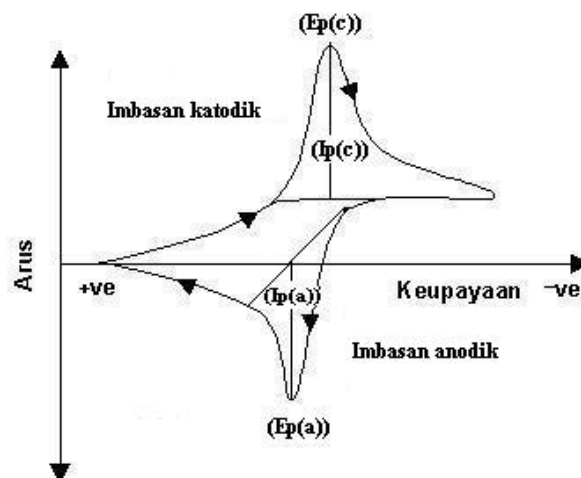
1.5.3 Voltammetri Berkitar (CV)

Voltammetri berkitar adalah kaedah elektrokimia yang berupaya mengesan kehadiran spesies elektroaktif secara kualitatif pada permukaan elektrod. Kaedah ini digunakan dalam kajian tindak balas elektrokimia bagi kajian awal suatu spesies yang baru untuk mendapatkan maklumat berkenaan mekanisma tindak balas redoks yang terlibat di permukaan elektrod (Crow, 1994 ; Gosser, 1994). Dalam kaedah voltammetri berkitar, keupayaan yang dikenakan kepada elektrod kerja dibalikkan semula kepada nilai asal dengan perubahan masa untuk membentuk gelombang keupayaan tigasegi (Rajah 1.4).



Rajah 1.4: Isyarat pengujian keupayaan terhadap masa.

Voltammogram yang terhasil memberi maklumat berkenaan proses pengoksidaan dan penurunan analit yang berlaku. Contohnya Rajah 1.5 mengilustrasikan tindak balas jangkaan bagi pasangan redoks berbalik bagi satu kitaran. Terdapat empat parameter yang digunakan bagi menilai keupayaan sesuatu spesies yang dikaji iaitu arus puncak anodik ($I_{p(a)}$), arus puncak katodik ($I_{p(c)}$), keupayaan puncak anodik ($E_{p(a)}$), dan keupayaan puncak katodik ($E_{p(c)}$). Jika analit terturun pada imbasan katodik (imbasan ke hadapan) dan teroksida pada imbasan anodik (imbasan berbalik) proses ini dikenali sebagai proses berbalik. Sebaliknya proses tidak berbalik terjadi apabila analit hanya terturun pada imbasan katodik dan tidak teroksida pada imbasan anodik. Tindak balas dikatakan berbalik apabila nilai arus puncak katodik ($I_{p(c)}$) dan anodik ($I_{p(a)}$) adalah sama. Bagi tindak balas kuasi berbalik, nilai $I_{p(c)}$ dan $I_{p(a)}$ tidak sama dan apabila nilai $I_{p(a)}$ bersamaan dengan sifar, maka tindak balas dikatakan tidak berbalik. Jadual 1.1 menunjukkan CV bagi penentuan kebolehbalian tindak balas elektrokimia dipermukaan elektrod (Bond, 1980; Wang 1994; Crow, 1994; Gosser, 1994).



Rajah 1.5: Voltammogram berkitar bagi proses berbalik.

Jadual 1.1: Voltammetri berkitar bagi penentuan kebolehbalian tindak balas elektrokimia di permukaan elektrod (Bond, 1980; Wang 1994).

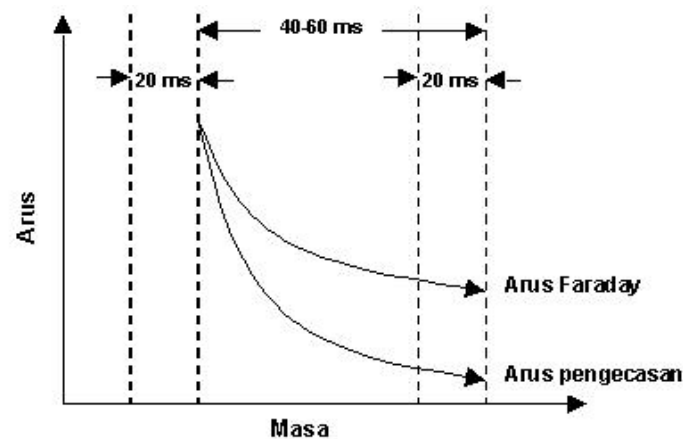
Mekanisme	Model voltammogram	Kesan keupayaan (E_p) dan tinggi puncak (I_p)
Berbalik $A + ne \rightleftharpoons B$		$I_p \propto v^{1/2}$ $(I_p)_c / (I_p)_a = 1$ E_p tidak bergantung kepada v $\Delta E_p = 59/n \text{ mV}$
Tidak berbalik $A + ne \longrightarrow B$		$(I_p)_c \propto v^{1/2}, (I_p)_a = 0$ $(I_p)_c / (I_p)_a = 0$ E_p teranjak dengan pertambahan v
Quasi berbalik $A + ne \rightleftharpoons B$		$(I_p)_c / (I_p)_a \neq 1$ $\Delta E_p > 59/n \text{ mV}$

Voltammetri berkitar dengan kitaran lebih daripada satu kitaran kadangkala digunakan bagi mendapatkan maklumat berkenaan keseimbangan dan perubahan kimia yang berlaku, walaupun kadangkala bagi sesetengah analit tidak banyak maklumat yang diperolehi berbanding dengan voltammetri berkitar dengan satu kitaran (Gosser, 1994). Dalam CV, kesan kadar imbasan merupakan salah satu parameter yang boleh menunjukkan keadaan tindak balas analit. Peningkatan nilai kadar imbasan dapat meningkatkan nilai puncak arus dalam pengukuran. Jika nilai log kadar imbasan ($\log v$) diplotkan melawan log arus puncak ($\log I_p$) dan memberikan graf linear, dengan nilai kecerunan > 0.5 , hal ini menunjukkan bahawa arus resapan adalah dipengaruhi oleh proses penjerapan elektrokimia di permukaan elektrod (Gosser, 1994).

1.5.4 Voltammetri Denyut Pembeza

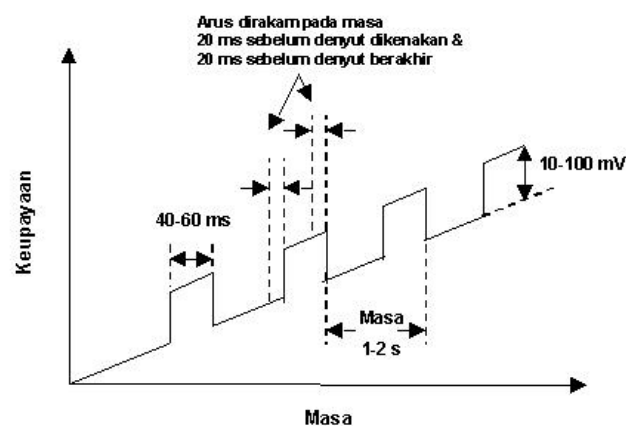
Voltammetri denyut mula diperkenalkan oleh Barker dan Jenkin, bertujuan untuk meningkatkan keberkesanan dalam analisis dan kaedah ini mampu merendahkan had pengesanan hingga kepekatan 10^{-8} M (Wang, 1994). Kemampuan voltammetri denyut merendahkan had pengesanan adalah disebabkan pengasingan arus faraday dan arus bukan faraday (arus mencas).

Kaedah voltammetri denyut yang paling luas digunakan ialah voltammetri denyut pembeza (DPV). Ia boleh digunakan dalam penentuan spesies organik dan tak organik pada kepekatan yang rendah (Wang, 1994). Dalam kaedah ini, satu siri denyut keupayaan akan diaplikasikan kepada elektrod kerja pada 40 – 60 ms. Apabila keupayaan dikenakan, arus mencas (I_c) mula menurun dengan cepat secara eksponen sehingga nilai yang sangat rendah dan pada masa yang sama arus faraday (I_f) menurun secara perlahan. Arus yang dirakam pada akhir denyut keupayaan ialah arus faraday, kerana penyusutan arus mencas lebih cepat berbanding dengan arus faraday (Rajah 1.6).



Rajah 1.6: Skema arus Faraday dan arus pengecasan melawan masa denyut.

Dalam kaedah voltammetri denyut pembeza, keupayaan yang dikenakan ke atas elektrod diubah secara linear pada masa yang sama satu denyut keupayaan yang tetap nilainya (10 – 100 mV), ditindihkan secara berkala ke atas keupayaan linear tersebut. Arus dirakam sebanyak dua kali untuk setiap hayat titisan raksa iaitu 20 ms sebelum denyut dikenakan dan sebelum denyut berakhir. Perbezaan nilai arus tersebut diplotkan melawan keupayaan (Rajah 1.7) yang memberikan satu keluk perbezaan yang merupakan puncak arus terhasil untuk setiap spesies yang elektroaktif (Skoog et al. 1996; Wang, 1994).

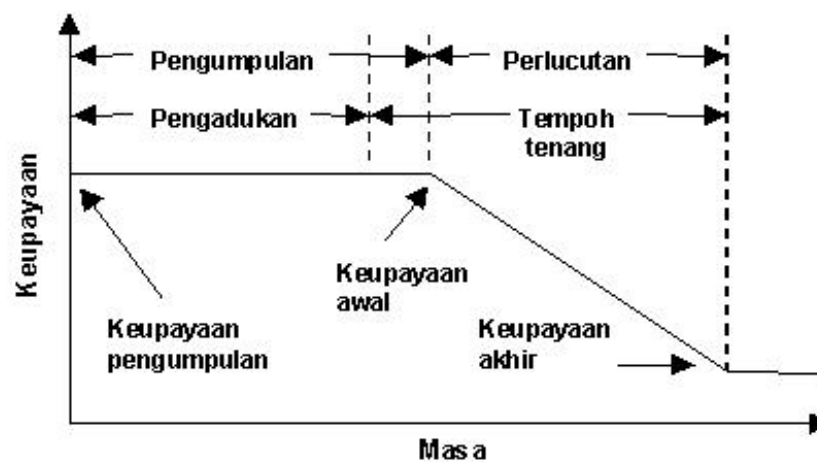


Rajah 1.7: Isyarat pengujaan bagi voltammetri denyut pembeza.

1.5.5 Voltammetri Perlucutan

Kaedah voltammetri perlucutan diperkenalkan oleh Wang pada pertengahan tahun 1950-an apabila beliau membina elektrod titisan raksa tergantung sebagai elektrod kerja. Prinsip kaedah voltammetri perlucutan melibatkan dua proses iaitu pengumpulan (prapemekatan) analit pada permukaan elektrod, diikuti dengan proses perlucutan analit daripada permukaan elektrod apabila dikenakan keupayaan yang lebih positif atau keupayaan yang lebih negatif (Wang, 1985; Esteban dan Casassas, 1994). Langkah pengumpulan pada permukaan terkawal merupakan proses pemekatan analit dari pukal larutan yang dikacau di permukaan elektrod. Langkah pengumpulan ini diikuti dengan masa tenang bagi membolehkan pembentukan analit yang seragam pada permukaan elektrod kerja tanpa sebarang perolakan (Rajah 1.8).

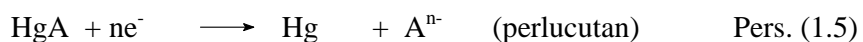
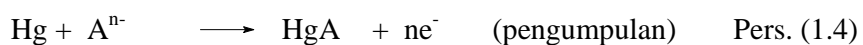
Terdapat dua jenis kaedah voltammetri perlucutan iaitu voltammetri perlucutan anodik (Anodic Stripping Voltammetri, ASV) dan voltammetri perlucutan katodik (Cathodic Stripping Voltammetri, CSV). Voltammetri perlucutan yang melibatkan pengumpulan pada keupayaan yang lebih positif dan diikuti dengan imbasan ke arah keupayaan yang lebih negatif dinamakan CSV dan sebaliknya ASV melibatkan pengumpulan pada keupayaan yang lebih negatif serta diikuti dengan imbasan ke arah keupayaan yang lebih positif.



Rajah 1.8: Urutan langkah dalam voltammetri perlucutan denyut pembeza.

1.5.5.1 Voltammetri Perlucutan Katodik (CSV)

Kaedah voltammetri perlucutan katodik digunakan secara meluas bagi penentuan sebatian organik dan tak organik yang dapat membentuk garam tak larut dengan merkuri (Wang, 1985). Sebatian organik yang elektroaktif dan membentuk satu atau dua puncak voltammogram biasanya melibatkan kumpulan berfungsi karbonil, asid karboksilik, peroksida, nitro, nitroso, amina oksida, azo, halogen organik, hidrokuinon dan merkaptan (Zuman, 1964). Kaedah ini merupakan kaedah yang sensitif sehingga dapat menentukan kepekatan analit pada tahap 10^{-11} M. Bagaimanapun, kaedah ini mempunyai beberapa kelemahan, antaranya ialah kepilahan yang terhad, penspesiesan sukar dilakukan, julat kerja keupayaan yang terhad, sesuai bagi sampel akueus sahaja dan gas oksigen perlu dinyahkan terlebih dahulu daripada larutan analit (Esteban dan Casassas, 1994). Isyarat analisis yang berasal daripada penurunan analit pada permukaan elektrod dapat ditentukan secara langsung atau tidak langsung. Dalam penentuan secara langsung, langkah pengumpulan dilakukan pada keupayaan yang lebih positif pada permukaan elektrod merkuri. Merkuri akan teroksida dan membentuk garam tidak larut (HgA) dengan analit (A^{n-}) pada permukaan elektrod kerja (Persamaan 1.4). Langkah perlucutan dilakukan dengan mengimbas keupayaan ke arah negatif (Persamaan 1.5). Secara ringkas, proses prapemekatan boleh digambarkan seperti berikut (Wang, 1985):



Keterangan: Hg = Merkuri

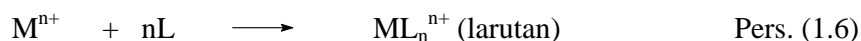
A^{n-} = Analit

HgA = Garam tidak terlarut

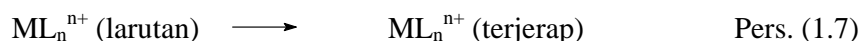
Penentuan tidak langsung, biasanya dilakukan bagi analit yang tidak elektroaktif dan terjerap lemah pada permukaan elektrod, analit akan membentuk kompleks yang elektroaktif sama ada dengan penambahan ligan pengkompleks atau ion logam dan kemudian terjerap pada permukaan elektrod. Kaedah ini dikenali sebagai kaedah voltammetri penjerapan perlucutan (*Adsorptive Stripping*

Voltammetri, AdSV) (Kalvoda, 1984; Wang, 1985; Esteban dan Casassas, 1994). Pembentukan kompleks pada permukaan elektrod akan meningkatkan kepekaan elektrod terhadap sesuatu logam atau sebatian organik. Kaedah ini juga dapat mengesan lebih banyak logam berbanding dengan kaedah voltammetri anodik melalui pembentukan kompleks logam dengan ligan yang sesuai (Esteban dan Casassas, 1994). Neiman dan Dracheva (1990) telah mencadangkan empat mekanisma penjerapan yang mungkin berlaku pada pembentukan kompleks logam terjerap pada permukaan elektrod. Secara umum, jika ion logam (M^{n+}) dan ligan (L) membentuk kompleks ML_n^{n+} yang mempunyai sifat permukaan yang aktif, maka kompleks logam dapat terjerap pada permukaan elektrod melalui salah satu mekanisma berikut :

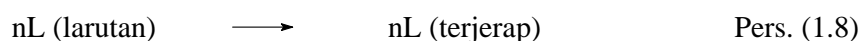
1. Tindak balas ion logam (M^{n+}) dengan ligan (L) di dalam larutan



Kompleks tersebut kemudiannya terjerap pada permukaan elektrod



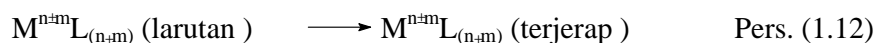
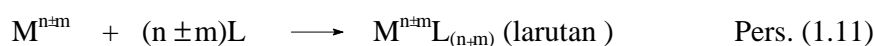
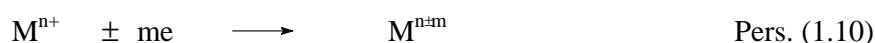
2. Penjerapan ligan di permukaan elektrod



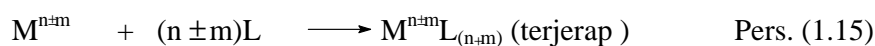
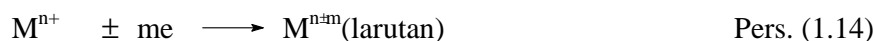
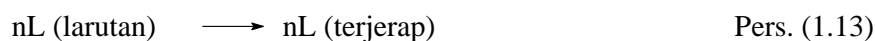
Ligan yang terjerap (nL) bertindak balas dengan logam (M^{n+})



3. Proses penurunan atau pengoksidaan secara elektrokimia ion logam (M^{n+}) membentuk kompleks permukaan aktif dengan ligan (L)

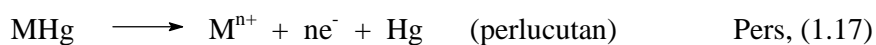


4. Proses penjerapan ligan pada permukaan elektrod berlaku serentak dengan penurunan atau pengoksidaan logam dan seterusnya terjerap



1.5.5.2 Voltammetri Perlucutan Anodik (ASV)

Kaedah voltammetri perlucutan anodik merupakan kaedah perlucutan pertama yang dibangunkan pada tahun 1950 yang merupakan kaedah terbaik untuk mengesan dan mengenalpasti unsur surihan dalam sampel alam sekitar (Florence, 1992). Kaedah ASV sangat berkesan bagi logam yang melarut dalam merkuri dengan membentuk amalgam. Keupayaan pengumpulan biasanya 0.3 V hingga 0.5 V lebih negatif daripada keupayaan piawai elektrod bagi ion logam sasaran yang paling sukar diturunkan (Van Der Berg, 1991). Proses prapemekatan yang berlaku melibatkan pengumpulan ion logam yang terturun pada elektrod iaitu apabila keupayaan dikenakan lebih negatif daripada keupayaan penurunan piawai logam untuk membentuk amalgam dengan merkuri. Proses perlucutan seterusnya dilakukan dengan mengimbas keupayaan ke arah positif yang bermula daripada keupayaan semasa prapemekatan. Ion logam yang telah terturun dan membentuk amalgam dengan merkuri akan teroksida dan kembali membentuk ion logam dalam larutan. Proses pengoksidaan ini akan menghasilkan arus yang berkadaran dengan kepekatan logam dalam pukal larutan (Esteban dan Casassas, 1994). Secara umumnya, tindak balas yang berlaku ketika proses prapemekatan dan perlucutan digambarkan sebagai berikut :



Keterangan:

M^{n+} = Logam

Hg = Merkuri

MHg = Amalgam

Logam yang biasa dikesan melalui kaedah ini ialah zink (Zn), plumbum (Pb), kadmium (Cd) dan kuprum (Cu) (Van der Berg, 1991; Fogg, 1994).

1.6 Tindak Balas Pendiazoan Dan Pengkupel Gandingan

Tindak balas pendiazoan merupakan tindak balas antara amino aromatik primer dengan asid nitrous pada suhu 0 hingga 5 °C yang menghasilkan garam diazonium. Diazonium berasal dari kata azot dalam bahasa Prancis berarti nitrogen. Garam diazonium ditemukan pada tahun 1858 oleh Johan Peter Gries dan lima tahun kemudian pewarna azo yang banyak digunakan dalam industri tekstil dihasilkan (Fessenden dan Fessenden, 1994; Zollinger, 1991). Tindak balas pendiazoan merupakan tindak balas eksotermik. Adalah dicadangkan bahawa tindak balas dilakukan dalam kukus air kerana suhu yang rendah dapat meminimumkan kadar penguraian ion diazonium sebelum tindak balas pengkupel gandingan berlaku (Morrison dan Boyd, 1973; Rodrigues dan Barros, 1995). Jika larutan garam diazonium ditambahkan dengan asid akueus, gas nitrogen terbebas dan fenol terbentuk. Proses pendiazoan yang sempurna dan lancar boleh berlaku sebaik sahaja penambahan nitrit. Penambahan nitrit yang berlebihan akan mempengaruhi kesetabilan garam diazonium dan mungkin boleh membentuk sebatian nitroso bila ditindak balaskan dengan naftol. Kehadiran nitrit yang berlebihan boleh disingkirkan dengan penambahan urea atau asid sulfamik (Zollinger, 1991). Akan tetapi, keperluan bagi penggunaan asid sulfamik bagi tujuan penyingkiran nitrit yang berlebihan masih menjadi perbincangan (Rodrigues dan Barros, 1995).

Ion arildiazonium bersifat elektrofil dan jika ditindakbalaskan dengan gelang aromatik yang diaktifkan akan menghasilkan sebatian dengan formula am Ar-N=N-R' yang dikenali sebagai sebatian azo (Morrison dan Boyd, 1992; Mifflin, 1983). Tindak balas ini dikenali sebagai tindak balas azopengkupelan (pendiazoan dan pengkupel gandingan) dan kedua-dua gelang aromatik digabungkan oleh azo atau -N=N- . Penggandingan pada kedudukan *para* adalah yang paling mungkin (Morrison dan Boyd, 1992; Fessenden dan Fessenden, 1994). Oleh kerana kation diazonium merupakan elektrofil yang sangat lemah, maka penggandingan berlaku dalam keadaan alkali (Tedder dan Nechvotal, 1983). 1-Naftol merupakan agen pengkupel gandingan yang biasa digunakan kerana sebatian ini adalah stabil dalam larutan beralkali. Selain itu, pengkupel gandingan garam diazonium dengan 1-naftol menghasilkan sebatian azo berwarna yang stabil dan bersifat elektroaktif (Moreira dan Fogg, 1991). Penyediaan larutan 1-naftol dengan melarutkannya dalam air

ternyahion tidak digalakkan kerana keterlarutannya yang rendah dalam air (Rodrigues dan Barros, 1995).

1.6.1 Kajian Voltammetri Tindak Balas Pendiazoan Dan Pengkupel Gandingan

Tindak balas terbitan telah digunakan secara meluas dalam kimia analisis, dengan tujuan untuk meningkatkan kepilahan analit yang dikaji (Moreira dan Fogg, 1991). Antara tindak balas terbitan yang sering digunakan ialah tindak balas pendiazoan dan pengkupel gandingan. Beberapa kajian elektroanalisis melalui tindak balas pendiazoan dan pengkupel gandingan bagi pembentukan sebatian azo berwarna telah dilakukan diikuti dengan penentuan menggunakan pelbagai kaedah, contohnya ialah penentuan sebatian sulfonamida dengan pengkupel gandingan 1-naftol dan ditentukan menggunakan kaedah polarografi (Fogg dan Ahmed, 1974). Melalui pendekatan ini sebatian sulfanamida, sulfatiazol dan sulfasetamida dapat dikesan pada kepekatan 5×10^{-8} hingga 2×10^{-6} M serta sebatian sulfaguanidin pada kepekatan 1.2×10^{-7} hingga 2×10^{-6} M. Manakala kajian sebatian sulfatiazol dengan kaedah voltammetri penjerapan melalui tindak balas pendiazoan juga turut dilaporkan (Fogg dan Lewis, 1986). Tindak balas dilakukan dalam kukus ais dan diperlukan masa 80 minit bagi pembentukan sebatian azo. Didapati puncak penurunan sebatian azo pada keupayaan -790 mV (terhadap Ag/AgCl (3.0 M KCl)) dengan nilai pH 12.4 dan keupayaan pengumpulan pada keupayaan -150 mV. Seterusnya Rodrigues dan Barros (1995) telah mengkaji penentuan anilina dengan kaedah voltammetri perlucutan penjerapan melalui tindak balas pendiazoan dengan pengkupel gandingan 1-naftol. Dengan masa pengumpulan 2 minit, kaedah ini memperoleh had pengesanan $0.8 \mu\text{g l}^{-1}$. Penentuan nitrit dengan kaedah ini juga telah dilaporkan (Fogg dan Alonso, 1988). Selain itu kaedah tindak balas pendiazoan dan pengkupel gandingan dengan sebatian asid sulfanilik terdiazotasi (DSA) terhadap sebatian tirosina dan histidina juga telah dikaji (Moreira dan Fogg, 1991). Melalui proses pendiazoan pada pH 9.2 ketinggian puncak maksimum diperolehi dengan masa tindak balas 60 minit. Maklumat ini menunjukkan bahawa tindak balas

pendiazooan dan pengkupel gandingan boleh dilakukan bagi sebatian organoarsenik, memandangkan sesetengah sebatian ini mengandungi kumpulan berfungsi amina.

1.7 Tujuan dan Objektif Kajian

Kajian literature seperti yang dinyatakan dalam Bab I ini menunjukkan bahawa maklumat mengenai kaedah penentuan menggunakan voltammetri dan sifat elektrokimia sebatian organoarsenik khususnya asid *para*-arsanilik (*p*-ASA), asid 4-nitrofenilarsonik (4-NPAA), asid *para*-ureidofenilarsonik (*p*-UPAA), asid 3-nitro-4-hidroksifenilarsonik (3-NHPAA), asid *orto*-arsanilik (*o*-ASA) dan asid fenilarsonik (PAA) pada elektrod raksa masih amat kurang. Oleh itu, kajian ini dijalankan bagi membangunkan kaedah baru berasaskan kaedah voltammetri menggunakan elektrod titisan raksa tergantung bagi sebatian organoarsenik tersebut. Kaedah voltammetri dengan elektrod titisan raksa tergantung dipilih kerana beberapa kelebihan dari segi kos yang rendah dan operasi yang mudah berbanding beberapa kaedah lain seperti yang dinyatakan pada muka surat 10 hingga 17. Kajian ini juga bertujuan mengenal pasti kesan berbagai parameter eksprimen terhadap voltammogram sebatian organoarsenik tersebut serta mengoptimumpkannya bagi tujuan mendapatkan keadaan terbaik bagi tujuan penentuan sebatian tersebut secara kuantitatif. Dalam keadaan tertentu, kaedah analisis diubah suai melalui tindak balas pendiazooan kepada beberapa sebatian organoarsenik yang mempunyai kumpulan berfungsi amina.

1.8 Skop Kajian

Skop kajian yang dilakukan adalah meliputi:

- 1) Kajian terhadap perlakuan voltammetri berkitar dan voltammetri perlucutan dengan menggunakan elektrod titisan raksa tergantung (HMDE) terhadap sebatian *p*-ASA, 4-NPAA, *p*-UPAA, 3-NHPAA, *o*-ASA dan PAA. Parameter eksprimen kaedah voltammetri berkitar yang dioptimumkan adalah kesan kitaran yang berterusan dan kesan kadar imbasan.

- 2) Kajian voltammetri perlucutan katodik dan voltammetri perlucutan anodik terhadap sebatian *p*-ASA, 4-NPAA, *p*-UPAA, 3-NHPAA, *o*-ASA dan PAA menggunakan elektrod titisan raksa tergantung. Beberapa parameter eksprimen dioptimumkan, termasuk kesan keupayaan pengumpulan, kesan pH, kebolehulangan penghasilan arus puncak, kesan masa pengumpulan, kesan kepekatan dan kesan gangguan. Penentuan had pengesanan bagi sebatian kajian juga dilakukan.
- 3) Kajian voltammetri perlucutan katodik melalui tindak balas pendiazoan bagi sebatian *p*-ASA dan *o*-ASA. Kesan parameter tindak balas dioptimumkan, iaitu: kesan media tindak balas, kesan masa dan suhu tindak balas pendiazoan, kesan bahan pengkupel gandingan, kesan masa tindak balas pengkupel gandingan dan kesan parameter eksprimen kaedah voltammetri perlucutan katodik yang digunakan meliputi: kesan masa pengumpulan, kesan keupayaan awal, kesan keupayaan pengumpulan, kesan kepekatan dan kesan gangguan.
- 4) Kaedah yang telah dibina, diaplikasikan kesesuaiannya bagi penentuan sebatian *p*-ASA, 4-NPAA, *p*-UPAA, 3-NHPAA, *o*-ASA dan PAA di dalam sampel sebenar iaitu dedak makanan ayam, air minuman ayam dan hati ayam.

RUJUKAN

- Ahmad, R., Barek, J., Yusoff, A.R.H.M., Sinaga, S. M. dan Zima, J (2000).
“Determination of Roxarsone Using Carbon Paste and Amberlite LA2
Modified Carbon Paste Electrode .” *Electroanalysis*. **12**: 1220-1226.
- Akta Makanan 1983 dan Peraturan-peraturan Makanan 1985. (Akta 281), (1995).
Kuala lumpur: MDC.
- Alvarez, R. (1983). “NBS Standard Reference Materials Certified For Arsenic.”
Dalam: Lederer, W. H. dan Fensterheim, R. J. (Eds.). Arsenic: Industrial,
Biomedical, Environment Perspectives. Proceeding of the Arsenic
Symposium. New York: Van Nostrand Reinhold Company: 112-117.
- Amatore, C. (1990). “Basic Concepts.” dalam Lund, H. dan Baizer, M. M. (Eds.).
Organic Electrochemistry. Third Edition. New York: Marcel Dekker Inc.
- Analytical Methods Committee (1971). “Determination of Carbarsone in Animal
Feed.” *Analyst*, **96**: 817–823.
- Anderson, C. E. (1983). “Arsenical as Feed Additives for Poultry and Swine.”
Dalam: Lederer, W. H. dan Fensterheim, R. J. (Eds.). “Arsenic: Industrial,
Biomedical, Environment Perspectives.” Proceeding of the Arsenic
Symposium. New York: Van Nostrand Reinhold Company.
- Andreae, M. O. (1986). “Organoarsenic Compounds in the Environment.” Dalam:
Craig P. J. (Eds.). Organometallic Compounds in the Environment. Essex:
Longman Group Limited: 198–223.
- Andrews, M. dan Geiger, W. E.(1981). “Voltammetric Determination of
Agriculturally Significant Benzenearsonic Acids.” *Anal. Chim. Acta*, **132**:
35–41.
- Arnold, W. (1988). “Arsenic.” dalam: Seiler, G. H., Sigel, H. dan Sigel, A. (pynt.),
Handbook on toxicity of inorganic compounds. New York dan Basel, Marcel
Dekker, Inc.
- Aschbacher, P. W. dan Feil, V. J. (1991). “Fate of [¹⁴C] Arsanilic Acid in Pigs and
Chickens.” *J. Agric. Food Chem.*, **39**: 146–149.

- Aswathanarayana, U. (1995). “*Geoenvironment : An Introduction.*” Rotterdam: AA Balkema.
- Bard, A. J., dan Faulkner, L. R. (1980). “Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, Wiley, New York
- Bard, A. J. (Ed.) (1991). “Electroanalytical Chemistry.” Vol. 16, New York: Marcel Dekker Inc.
- Barek, J., Pacakova, V., Stulik, K. dan Zima, J. (1985). “Monitoring of Aromatic Amines by HPLC with electrochemical detection.” *Talanta*, **32**: 279-283.
- Bednar, A. J., Garbarino, J. R., Ferrer, I., Rutherford, D. W., Wershaw, R. L., Ranville, J. F., dan Wildeman, T. R. (2003). “Photodegradation of Roxarsone in Poultry Litter Leachates.” *The Science of The Total Environment*, **302**: 237-245.
- Bess, R. C., Irgolic, K. J., Flannery, J. E. dan Ridgway, T. H. (1977). “Polarographic Reduction of Aromatic Arsonic and Arsinic Acids ” *Anal. Lett.*, **10**: 415-418.
- Bess, R. C., Irgolic, K. J., Flannery, J. E. dan Ridgway, T. H. (1978). “Polarographic Reduction of Alkylarsonic and Dialkylarsinic Acids ” *Anal. Lett.*, **12**: 1091-1097.
- Bond, A. M. (1980). “Modern Polarographic Method in Analytical Chemistry.” New York: Marcel Dekker Inc.
- Branch, S., Ebdon, L., Ford, M., Foulkes, M. dan O’Neill, P. (1991). “Determination of Arsenic in Samples with Chloride Content by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.” *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**: 151–154.
- Brooks, R. R., Ryan, D. E. dan Hanfei Zhang (1981). “Atomic Absorption Spectrometry and Other Instrumental Methods for Quantitative Measurements of Arsenic.” *Anal. Chim. Acta*, **131**: 1–16.
- Callahan, K., Slimak, M., Gabel, N., May, C., Fowler, C., Freed, J., Jennings, P., Durfee, R., Whitmore, Maestri, B., Mabey, W., Holt, B. dan Gould, C. (1979). “Water-Related Environmental Fate of 129 Priority Polutan.” Volume I: Introduction and Technical Background, metals and inorganics, pesticides and PCBs. EPA-440/4-79-029a, EPA Contracts 68-01-3852 and 68-01-3867, Office of Water Planning and Standards, U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Calvert, C. C. (1974). “Arsenicals in Animal Feeds and Wastes.” Dalam. Woolson, E. A. (Ed.). Arsenical Pesticides. ACS Symposium Series 7. Washington D. C.: American Chemical Society.
- Chapman, H. D. (2001). “Use of Anticoccidial Drugs in in Broiler Chickens in the USA: Analysis for the Years 1995 to 1999.” *Poultry Science*, **80**: 572-580.

- Chapman, H. D. dan Jhonson, Z. B. (2002). "Use of Antibiotics and Roxarsone in Broiler Chickens in the USA: Analysis for the Years 1995 to 2000." *Poultry Science*, **81**: 356-364.
- Cody, M. K., Clark, G. B., Conway, B. O. B. dan Crosby, N. T. (1990). "Identification of Medicinal Additives in Animal Feedingstuff by High Performanced Liquid Chromatography." *Analyst*, **115**: 1-7.
- Crosby, N. T. (1991). "Determination of Veterinary Residues in Food." New York: Ellis Horwood.
- Croteau, L. G., Akhtar, M. H., Belanger, J. M. R. dan Pare, J. R. J. (1994). "High Performance Liquid Chromatography Determination Following Microwave Assisted Extraction of 3 Nitro 4 Hydroxyphenylarsonic Acid from Swine Liver, Kidney and Muscle." *Journal of Liquid Chromatogr.*, **17**: 2971-2981.
- Crow, D. R. (1994). "Principles and Application of Electrochemistry." Fourth Edition. London: Blackie Academic & Professional.
- Cullen, W. R. dan Reimer, K. J. (1989). "Arsenic Speciation in the Environment." *Chem. Rev.*, **89**: 713-764.
- Dean, J. R., Ebdon, I., Foulkes, M. E., Crews, H. M. dan Massey, R. C. (1994). "Determination of the Growth promoter 4-Hydroxy-3-Nitrophenyl-Arsonic Acid in Chicken Tissue by Coupled High Performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry." *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**: 615-618.
- Esteban, M. dan Casassas, E. (1994). "Stripping Electroanalytical Techniques in Environtmental Analysis." *Trends in Anal. Chem.*, **13**: 110-117.
- Ewing, G. W (Ed). (1997). "Analytical Instrumentation Handbook: Revised and Expanded." 2nd Ed, Marcel Dekker, New. York.
- Ferreira, M. A. dan Barros, A. A. (2002). "Determination of As(III) and Arsenic (V) in Natural Waters by Cathodic Stripping Voltammetry at a Hanging Mercury Drop Electrode." *Anal. Chim. Acta*, **459**: 151-159.
- Fessenden, F. J. dan Fessenden, J. S. (1994). "Organic Chemistry." California, Brooks and Cole Publishing Company.
- Fifield, F. W. dan Haines, P. J. (Eds.) (1995). "Environmental Analytical Chemistry." Great Britain: Blackie Academic & Professional.
- Fitzgerald, L. D. (1983). Arsenic Source, Production and Application in the 1980's. Dalam: Lederer, W. H., Fensterheim, R. J. (Ed.). "Arsenic: Industrial, Biomedical, Environmental Perspectives". Ontario: Van Nostrand Reinhold Company Inc.

- Florence, T. M. (1992). "Trace Metal Speciation by Anodic Stripping Voltammetry". *Analyst*, **117**: 551–553.
- Fogg, A. G. dan Ahmed, Y. Z. (1974). "Determination of Submicromolar Concentration of Sulphonamide by Differential Pulse Polarography After Diazotization and Coupling With 1-Naftol." *Analytical Chim. Acta*, **70**: 241–244.
- Fogg, A. G. (1994). "Adsorptive Stripping Voltammetry or Cathodic Stripping Voltammetry, Methods of Accumulation and Determination of Stripping Voltammetry." *Anal. Proc.*, **31**: 313–317.
- Fogg, A. G. dan Alonso, R. M. (1988). "Differential-pulse Adsorptive Stripping Voltammetric method for the Determination of Nitrite at ppb levels after Diazotisation of Aniline Determination of Aromatic Amines." *Analyst*, **113**: 1337–1338.
- Fogg, A. G. dan Lewis, J. M. (1986). "Use of Derivatisation Reaction with Adsorptive Stripping Voltammetry. Diazotisation and Coupling of Aromatic Amine. Communication." *Analyst*, **111**: 1443–1444.
- Fowler, B. A. (1983). "Topics in Environmental Health Biological and Environmental Effects of Arsenic". 6th Ed. Amsterdam: Elsevier.
- Frahm, L. J., Albrecht, M. E. dan McDonnell, J. P. (1975). "Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of 4-Hydroxy-3-Nitrobenzenearsonic Acid (Roxarsone) in Premix." *Journal Of The AOAC.*, **58**: 945–948.
- Fry, F. J. (1972). "Synthetic Organic Electrochemistry." New York, Harper and Row, Publishers, Inc.
- Frust, A. (1983). A New Look at Arsenic Carcinogenic. Dalam: Lederer, W. H. and Fensterheim, R. J. (Eds.). "Arsenic: Industrial, Biomedical, Environment Perspectives". Proceeding of the Arsenic Symposium. New York: Van Nostrand Reinhold Company.
- Garbarino, J. R., Bednar, A. J., Rutherford, D. W., Beyer, S. R. dan Wershaw, R. L. (2003). "Environmental Fate of Roxarsone in Poultry Litter. I. Degradation of Roxarsone during Composting". *J. Environ. Sci. Technol.*, **37**: 1509–1514.
- George, G. M., Frahm, L. J. dan McDonnell, J. P. (1982). "Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of 4-Hydroxy-3-Nitrobenzenearsonic Acid other Organic Arsenicals and Inorganic Arsenic in Finished Animal Feed". *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **65**: 711–719.
- Gong, Z., Lu, X., Ma, M., Watt, C. dan Le. C.X. (2002). "Arsenic Speciation Analysis". *Talanta*, **58**: 77–96.
- Gosser, D. K. (1994). CV, "Simulation and Analysis of Reaction Mechanism." New York: VCH Publisher Inc.

- Greschonig, H., Schmid, M. G. dan Gubitz, G. (1998). "Capillary Electrophoretic Separation of Inorganic and Organic Arsenic Compounds." *Fres. J. Anal. Chem.*, **362**: 218-223.
- Greulach, U. dan Henze, G. (1995). "Analysis of Arsenic(V) by Cathodic Stripping Voltammetry". *Anal. Chim. Acta*, **306**: 217-223.
- Haas, R., Schmidt, T. C. dan Low, K. S. E. (1998). "Chromatographic Determination of Phenylarsenic Compounds". *Fres. J. Anal. Chem.* **361**: 313-318.
- Harvey, D. (2000). "Modern Analytical Chemistry" McGraw Hill, USA.
- Henry, F. T., Kirch, T. O. dan Thorpe, T. M. (1979). "Determination of Trace Level Arsenic(III), Arsenic(V) and Total Inorganic Arsenic by Differential Pulse Polarography." *Anal. Chem.* **51**: 215-218.
- Henry, F. T. dan Thorpe, T. M. (1980). "Determination of Trace Arsenic(III), Arsenic(V), Monomethylarsonate and Dimethylarsinate by Differential Pulse Polarography After Separation by Ion Exchange Chromatography". *Anal. Chem.*, **52**: 80-83.
- Heyrovsky, J. dan Kuta, J. (1966). "Principle of Polarography". New York, Academic Press, Inc.
- Heyrovsky, J. dan Zuman, P. (1969). "Practical Polarography". London: Academic Press Inc.
- Holemon, A. dan Stibilj, V. (1997). "Arsenic Residues in Eggs from Laying Hens with a Diet Containing Arsenic (III) Oxide". *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **32**: 407-410.
- Huang, R. N., Yeh, H. Y., Cheng, S. C., Chow, L. P. dan Lee, T. C. (2000). "Arsanilic Acid-Sepharosa Chromatography of Pyruvate Kinase From KB Cells". *J. of Chromatogr. B.*, **740**: 109-116.
- Irgolic, K. J., Stockton, R. A. dan Chakraborti, D. (1983). Determination of Arsenic and Arsenic Compounds in Water Supplies. Dalam: Lederer, W. H. dan Fensterheim, R. J. (Eds.). "Arsenic: Industrial, Biomedical, Environment Perspectives". Proceeding of the Arsenic Symposium. New York: Van Nostrand Reinhold Company: 282-300.
- Jaafar, J. (2001). "Separation of Phenylarsonic Compounds by Ion Pairing-Reversed Phase-High Performance Liquid". *Journal Teknologi*. **35 (c)**: 81-90.
- Jackson, B. P. dan Bertsch, P. M., (2001). "Determination of Arsenic Speciation in Poultry Wastes by IC-ICP-MS". *Environ. Sci. Technol.* **35**: 4868-4873.
- Kalvoda, R. (1984). "Adsorptive Stripping Voltammetry of Electroactive Organic Compounds". *Anal. Chim. Acta*, **162**: 197-205.

- Kennedy, J. F. (1990). "Analytical Chemistry Principles." Second Edition
New York: Saunders College.
- Larsen, E. H., Pritzl, G. dan Hansen, S. H. (1993). "Speciation of Eight Arsenic Compound in Human Urine by High-Performance Liquid Chromatography with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection Using Antimonate for Internal Chromatographic Standardization". *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**: 557–563.
- Le, Xiao–Chun, Cullen, W. dan Retmer, K. J. (1994). "Speciation of Arsenic by HPLC with Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Detection". *Talanta*, **42**: 495–502.
- Liu, Xing–Ping, Narla, R. K. dan Uckun, F. M. (2003). "Organic phenyl arsonic acid Compounds with potent antileukemic activity". *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **13**(3): 581–583.
- Lowry, J. H., Smart, B. R., dan Mancy, K. H. (1978). "Differential Pulse Polarography of Phenylarsine Oxide." *Anal. Chem.*, **50**: 1303-1309.
- Lucy, C. A. (1998). CV, "What are the unanswered (and unasked) question in analysis." *Journal of Chromatography A*. **804**: 3-15.
- Lund, H. (1990). "Cathodic Reduction of Nitro Compound." Dlm. Lund, H dan Baizer, M. M. (Eds.). "Organic Electrochemistry." Third Edition. New York: Marcel Dekker Inc.
- Lyne, A. R. dan Lott, A. F. (1984). Inhibitory Substance in Animal Feeds: Experiences Over the Past Five Years." dalam. Woodbine, M. (Ed.). "Antimicrobial and Agriculture. The Proceeding of the 4th. International Symposium on Antibiotics in Agriculture: Benefits and Malefits." London: Butterworth.
- Maruo, M., Hiramaya, N., Wada, H. dan Kuwamoto, T. (1989). "Separation and Determination of Organoarsenic Compounds with a Microbore Column and Ultraviolet Detection". *Journal of Chromatogr.*, **466**: 379-383.
- McComish, M. F. dan Joo, H. O. (1988). Trace metals. Dalam: Bodek, I., Lyman, W. J., Reehl, W. F. dan Resenblatt, D. H. (Pnyt.). *Environmental inorganic chemistry: Properties, processes and estimation methods*. New York: Pergamond Press.
- Mifflin Co, H. (1983). "Organic Chemistry, a Short Course". Michigan State University, Harold Hart.
- Miller, J. H. dan Miller, J. N. (1984). "Statistic For Analytical Chemistry". 2 nd Ed., New Work: John Wiley and Sons.

- Mohammad Aziz Hj. Taib (1993). "Peranan Sains Veterinar di Bidang Keselamatan Makanan". Dalam: Kementerian Sains, Teknologi dan Alam Sekitar Malaysia. Isu-isu Semasa Sains dan Teknologi. Kuala Lumpur: Persatuan Ahli-Ahli Sains Malaysia.
- Morehouse, N. F. dan Mayfield, O. J. (1946). "The Effect of Some Aryl Arsonic Acid on Experimental Coccidiosis Infection in Chickens". *J. Parasitol*, **32**: 20–24.
- Moreira, J.C, and Fogg, A.G. (1991). "Differential-pulse Adsorptive Stripping Voltammetry Determination of Tyrosine and Histidine at Hanging Mercury Drop Electrode After Coupling With Diazotized Sulphanilic Acid ". *Analyst*, **116**: 249-251.
- Morrison and Boyd., (1992). "Organic Chemistry", Prantice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Neiman, E. Y., Dracheva, L. V. (1990). "Adsorptive stripping voltammetry". *JOAC of the USSR.*, **45(2)**: 155-167.
- Nur Fajar Yanta (2000). "Analisis Beberapa Logam Berat Dalam Air, Sedimen Dan Haiwan Bercengkerang Di Pesisiran Pantai Semenanjung Malaysia Dan Potensi Haiwan Tersebut Sebagai Penunjuk-Bio Pencemaram Marin'. Tesis Master (Kimia). Universiti Teknologi Malaysia. .
- Parker, V. D. (1973). " Anodic Oxidation of Amines." Dalam: Baizer, M. M (Ed). "Organic Electrochemistry." New York: Marcel Dekker Inc.
- Peoples, S. A. (1975). Review of Arsenical Pesticide. Dalam:. Lederer, W. H. and Fensterheim, R. J. (Eds.). "Arsenic: Industrial, Biomedical, Environment Perspectives". Proceeding of the Arsenic Symposium. New York: Van Nostrand Reinhold Company.
- Pergantis, S. A., Heithmar, E. M. dan Hinner, T. A. (1995). "Microscale Flow Injection and Microbore High-Performance Liquid Chromatography Coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry via a High-Efficiency Nebulizer". *Anal. Chem.*, **67**: 4530–4535.
- Pergantis, S. A., Cullen, W. R., Chow, D. T. dan Eigendor, G. K. (1997a). "Liquid Chromatography and Mass Spectrometry for the Speciation of Arsenic Animal Feed Additives". *J. of Chromatogr. A*. **764**: 211–222.
- Pergantis, S. A., Heithmar, E. M. dan Hinner, T. A. (1997b). "Speciation of Arsenic Animal-Feed Additives by Using Microbore High Performance Liquid Chromatography with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry". *Analyst*, **122**: 1063–1065.

- Pergantis, S. A., Winnik, W. dan Betowski, D. (1997c). "Determination of Ten Organoarsenic Compounds Using Microbore High-Performance Liquid Chromatography Coupled with Electrospray Mass Spectrometry-Mass Spectrometry". *J. of Anal. At. Spectrom.*, **12**: 531-536.
- Rahimah binti Jamalludin (1999). "Kajian Voltammetri Sebatian Asid 3-Nitro-4-Hidroksifenilarsonik", Tesis Sarjana Sains (Kimia). Universiti Teknologi Malaysia.
- Rasul, S. B., Munir, A. K., Hossain, Z.A., Khan, A.H., Allauddin, M. dan Hussam, A. (2002). "Electrochemical Measurement and Speciation of Inorganic Arsenic in Groundwater of Bangladesh". *Talanta*, **58**: 23-31.
- Razali bin Ismail (1997). "Cathodic Stripping Voltammetric studies Of Organic Compounds In The Presence Of Metal Ions." Tesis Doktor Falsafah (Kimia). Universiti Teknologi Malaysia.
- Revanasiddappa, Kumar, K dan Bilwa, M. (2001). "A Facile Spectrophotometric Determination of Nitrite Using Diazotization with p-Nitroaniline and Coupling with Acetyl Acetone" *Mikrochim. Acta*, **137**: 249-253.
- Ricci, G. R., Shepard, L. S., Colovos, G. dan Hester, N.E. (1981). "Ion Chromatography with Atomic Absorption Spectrometry Detection for Determination of Organic and Inorganic Arsenic Species". *Anal. Chem.*, **53**: 610-613.
- Rodrigues, J. A. dan Barros, A. A. (1995). "Determination of Aniline by Adsorptive Stripping Voltammetry Using an Improved Diazotization and Coupling Procedure. Application to The Evaluation of the Light Degradation of D&C Red No. 33 in The Precence of Ascorbic Acid". *Talanta*, **42**: 915-920.
- Ronald,E. (1994). "A review of arsenic hazards to plants and minerals with emphasis on fishery and wildlife resources. Dalam: Joreme, O.N. (Eds.). "Arsenic in the Environtment; Human and Ecosystem Health". New York: John Wiley and Sons Inc.
- Ross, S.D., Finkelstein, M dan Rudd, E. J. (1975). "Anodic Oxidation." New York, Academic Press, Inc.
- Ruiz, T. P., Lozano, C. M., Tomas, V dan Marti, J. (2002). "Fluorimetric Determination of Arsanilic Acid by Flow-Injection Analysis Using On-Line Photo-Oxidation". *Anal. Bioanal. Chem.*, **372**: 387-390.
- Satake, M dan Wang, G-F. (1997). "Spectrophotometric determination of nitrite In natural waters using diazotization- coupling method with column preconcentration on naphthalene supported with ion-pair of tetradecyldimethylbenzyl-ammonium and iodide". *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **357**: 433-438.

- Schlegel, D., Mattusch, J. dan Wennrich, R. (1996). "Speciation analysis of arsenic and selenium compounds by capillary electrophoresis". *Fres. J. Anal. Chem.*, **354**: 535-539.
- Skoog, D. A., West, D.M. dan Holler, F. J. (1996). *Fundamental of Analytical Chemistry*. Seventh Edition. New York: Saunders College Publishing.
- Sinaga, S. M., Yusoff, A. R. H. M., Ahmad, R dan Jaafar, J. (2001). "Penggunaan Elektrod Pasta Karbon Terubahsuai Bagi Kajian Sebatian Asid *para* Arsanilik Dengan Kaedah Voltammetri". *Malays. J. Anal. Sci.* **7**: 49-56.
- Siti Morin Sinaga (2002). "Penggunaan Voltammetri Elektrod Pasta Karbon Dan Elektrod Pasta Karbon Terubahsuai Bagi Penentuan Sebatian Asid 3-Nitro-4-Hidroksifenilarsonik Dan Asid *para*-Arsanilik". Tesis Doktor Falsafah (Kimia). Universiti Teknologi Malaysia.
- Smyth, M. R. dan Smyth, W. F. (1978). "Voltammetry Methods for the Determination of Foreign Organic Compounds of Biological Significance." *Analyst*, **103**: 529-657.
- Spini, G., Profumo, A. dan Soldi, T. (1985). "Voltammetric Determination of Some Organic Compounds of Arsenic Reduced at Mercury Electrode." *Anal. Chim. Acta*, **176**: 291-296.
- Subramaniam, K.S, Meranger, J.C. dan Curdy, R. F. (1984). "Determination of Arsenic (III) in Some Scotian Ground Water Sample". *At. Spectrosc.*, **5**(4): 192-194.
- Sun, Yuh-Chang, Mierzwa, J. dan Yang, Mo-Hsiung (1997). "New Method of Gold Film Electrode Preparation for Anodic Stripping Voltammetric Determination of Arsenic(III and V) in Sea Water". *Talanta*, **44**: 265-276.
- Tedder, J. M., Nechvotal, A., Murray, A. W. dan Cornduff, J. (1972). "Basic Organic Chemistry". New York: John Wiley & Sons.
- Van den Berg, C. M. G. (1991). "Potential and Potentialities of Cathodic Stripping Voltammetry of Trace Elements in Natural Water" *Anal. Chim. Acta*, **250**: 265-276.
- Vicek, A.A., Volke, J., Pospisil, L. dan Kalvoda, R. (1986). "Polarography." Dalam: Rossitter, B. W. dan Hamilton, J. E. (1986). "Physical Methods of Chemistry." Volume II. Electrochemical Methods. New York: Jhon Wiley & Sons.
- Wang, J. (1985). *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and Application* Florida. USA. Deerfield Beach.

- Wangkarn, S. dan Pergantis, S. A. (2000). "High-Speed Speciation of Arsenic Compound Using Narrow-Bore High-Performance Liquid Chromatography On-Line with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**: 627–633.
- Wang, J. (1994). "Analytical Electrochemistry". USA: VCH Publishing Inc.
- Wang, J. (2000). "Analytical Electrochemistry". USA: VCH Publishing Inc.
- Watson, A. dan Svehla, G. (1975a). "Polarographic Studies on Some Organic Compounds of Arsenic. Part I: Substituent Effects and the Arsonic Acids". *Analyst*, **100**: 489–592.
- Watson, A. dan Svehla, G. (1975b). "Polarographic Studies on Some Organic Compounds of Arsenic. Part II: Phenyl Arsenoxide". *Analyst*, **100**: 573–583.
- Watson, A. dan Svehla, G. (1975c). "Polarographic Studies on Some Organic Compounds of Arsenic. Part III: Triphenylarsine Oxide". *Analyst*, **100**: 584–592.
- Wershaw, R.L., Rutherford, D.W., Rostad, C. E., Garbarino, J.R., Ferrer, I., Kennedy, K.R., Momplaisir, G.M. dan Grange, A. (2003). "Mass Spectrometric Identification of An Azobenzene Derivative Produced by Smectite-Catalyzed Conversion of 3-amino-4-hydroxyphenylarsonic acid". *Talanta*, **59**: 1219–1226.
- Weston, R. E., Wheals, B. B. dan Kensett, M. J. (1971). "The Gas Chromatography Determination of Arsanilic Acid and Carbarsone in Animal Feeding Stuff". *Analyst*, **96**: 601–603.
- Xu, C., Wu, K., Hu, S dan Cui, D. (2002). "Electrochemical detection of parathion At a glassy-carbon electrode modified with hexadecane." *Anal. Bioanal. Chem.*, **373**: 284–288.
- Yaridimer, C. dan Ozaltin, N. (2001). "Electrochemical Studies and Differ Pulse Polarographic Analysis of Lansoprazole in Pharmaceuticals." *Analys.*, **126**: 361–366.
- Zayas, T., Percino, M. J., Cardoso, J dan Chapela, V. M. (2000). "Novel water-soluble polyelectrolytes with arsonic acid group for flocculation application." *Polymer*, **41**: 5505–5512.
- Zen, J-M., Jou, J-J. dan Kumar, A.S. (1999). "A sensitive voltammetric method for the determination of parathion insecticide." *Anal. Chem. Acta*, **396**: 39–44.
- Zima, J. dan Constant, M. G. (1994). "Determination of Arsenic in Sea Water by Cathodic Stripping Voltammetry in the Presence of Pyrrolidine Dithiocarbamate". *Anal. Chim. Acta*, **289**: 291–298.

Zollinger, H. (1991). "Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments." 2nd. ed. New York: VCH Publishers, Inc.

Zuman, P. (1970). "Organic Polarography". New York: Plenum Publishing Company.